

(19) FEDERAL REPUBLIC
OF GERMANY



GERMAN
PATENT
OFFICE

(12) PATENT SPECIFICATION
(11) DE 197 27 065 A1

(51) Int.Cl.⁶
C 08 F 110/06
C 08 F 4/646

(21) Reference: 197 27 065.4
(22) Application date: 25 Jun 97
(43) Disclosure date: 02 Jan 98

(30) Convention priority:
164149/96 25 Jun 96

JP

(72) Inventors:
Fujita, Takashi, Yokkaichi, Mie, JP
Ishii, Koichiro, Yokkaichi, Mie, JP

(71) Applicant:
Mitsubishi Chemical Corp., Tokio/
Tokyo, JP

(74) Representative:
HOFFMANN-EITLE, 81925 Munich

(54) Polypropylene resin and procedure for its manufacture

(57) A polypropylene resin is made available that has the following physical properties: (1) a flowability (MFR) of 0.1-1000 g/10 min, measured at 230°C under a load of 2.16 kg; (2) a xylene solubility (CXS) at 23°C of 0.5-5.0 wt.-%; (3) an endothermic main peak temperature (T_{mp}) of 153-163°C, as determined on a melting curve measured with a differential scanning calorimeter (DSC); (4) an eluted amount at a temperature below 80°C of 0.01-3.0 wt.-%, measured with a cross-fractionation chromatograph (CFC); and (5) an isotactic Pentad fraction (mmmm) of 92.0-98.0 wt.-%, measured using ¹³C-NMR.

A procedure for the manufacture of the polypropylene resin mentioned above is also made available that comprises the step of polymerizing propylene in the presence of a catalyst, which comprises the combination of the following components (A), (B) and (C):

Component (A): a solid catalyst, manufactured by reacting a component (A1), which is a solid that contains titanium, magnesium and a halogen as essential components, with a component (A2), which is a silicon compound represented by the general formula R¹R²_{3-m}Si(OR³)_m (in which R¹ is a branched aliphatic hydrocarbon group, or a cyclic aliphatic hydrocarbon group; R² a hydrocarbon group that....

The information below has been taken from the documentation submitted by Applicant

Description

The present invention concerns a propylene resin in general terms. The invention concerns in particular a propylene resin of low crystallinity that has specific physical properties and is outstanding in terms of transparency, flexibility and impact resistance.

To date crystalline polypropylene has been industrially produced and in view of its characteristics - such as high crystallinity and high stereo-regularity – has been used in different areas, for instance motor vehicles and electrical household goods. In contrast, amorphous polyethylenes, i.e. atactic polypropylenes, are normally discarded as secondary products for which there is no use. However, in recent years such amorphous polypropylenes have been used in some areas, for instance in adhesives. In addition, in comparison with highly crystalline polypropylenes, polypropylenes of low crystallinity – which are intermediate products between the crystalline polypropylenes above and the amorphous polypropylenes – are for instance polypropylenes of low endothermal main peak temperature (T_{mp}) and low isotactic Pentad fractions (mmmm) that exhibit outstanding flexibility, transparency and impact resistance. In view of these characteristics, such polypropylenes of low crystallinity find uses that differ from those of highly crystalline polypropylenes. That is to say, such polypropylenes of low crystallinity are used in the manufacture of films, sheets, etc. and are used in injection molding, extrusion, etc. Traditional polypropylene resins of low crystallinity contain a mixture of an amorphous polypropylene resin or a polypropylene resin of very low crystallinity and a relatively highly crystalline polypropylene resin. When such resins are molded into films, the amorphous polypropylene readily tends to bleed out of the film, making its surface sticky. In addition, the highly crystalline polypropylene component can lead to molded articles of insufficient flexibility and transparency. It was thus difficult to obtain a polypropylene resin of low crystallinity that has a sufficiently high level of flexibility and transparency and leads to non-tacky molded articles.

It was hence one task of the present invention to eliminate the problems mentioned above and to make available a polypropylene resin of low crystallinity with increased flexibility, transparency and impact resistance and one that can produce non-tacky molded articles.

The inventors of the present invention found that the task mentioned could be accomplished by a polypropylene resin that exhibits a combination of special physical properties

Thus the present invention makes available a polypropylene resin that has the following physical properties:

- (1) a flexibility (MFR) of 0.1-1000 g/10 min, measured at 230°C under a load of 2.16 kg;

- (2) a xylene solubility at 23°C (CXS) of 0.5-5.0 wt.-%;
- (3) an endothermal main peak temperature (Tmp) of 153-163°C, as determined on a melting curve measured with a differential scanning calorimeter (DSC);
- (4) an eluted amount at a temperature < 80°C of 0.01-3.0 wt.-%, measured with a cross-fractionation chromatograph (CFC); and
- (5) an isotactic Pentad fraction (mmmm) of 92.0-98.0 wt.-% measured using ¹³C-NMR.

The present invention also makes available a procedure for the manufacture of polypropylene resin mentioned above that comprises the step of polymerization of propylene in the presence of a catalyst that contains the combination of the following components (A), (B) and (C):

Component (A): a solid catalyst obtained by the interaction of a component (A1), which is a solid that contains titanium, magnesium and a halogen as essential constituents, with a component (A2), which is a silicon compound represented by the general formula $R^1R^{2,3-m}Si(OR^3)_m$ (in which R^1 is a branched aliphatic hydrocarbon group, or a cyclic aliphatic hydrocarbon group; R^2 a hydrocarbon group that is the same as or different from R^1 , or a hydrocarbon group that contains a hetero-atom; R^3 is a hydrocarbon group with 2 or more C atoms, and $1 \leq m \leq 3$);

Component (B): is an organo-aluminum compound;

Component (C): a silicon compound represented by the general formula $R^{4-n}Si(OR^5)_n$ (in which R^4 is a hydrocarbon group, R^5 is a hydrocarbon group with 2 or more C atoms and $1 \leq n \leq 4$).

Detailed description of the invention

Polypropylene resin

The polypropylene of the present invention is characterized by the following physical properties:

The flowability MFR is in the range of 0.1-1000 g/10 min, preferably of 0.1-100 g/10 min, even more preferred of 0.5-50 g/10 min.

If the MFR falls below this range, the formability of the polypropylene resin to a sheet or similar is bad; when the flowability MFR exceeds the range above, the strength of a product – such as a sheet – deteriorates.

The xylene solubility (CXS) at 23°C lies in the range of 0.5-5 wt.-%, preferably of 1.0-4.0 wt.-%. When it exceeds 5 wt.-% the sheet obtained tends to be tacky and if it is of < 0.5 wt.-%, the formability to a sheet is bad.

The endothermal main peak temperature (Tmp) on a melting curve obtained by means of a differential scanning calorimeter (DSC) lies in the range of 153-163°C. If the peak temperature is > 163°C, the crystallinity is too high to obtain the desired polypropylene of low crystallinity and if the peak temperature is < 153°C, the xylene solubility (CXS) becomes too high. The endothermal main peak temperature preferably lies in the range of 157-161°C.

The cross-fractionation chromatograph (CFC) can be used to verify the crystallinity distribution of a polymer. Using o-dichloro-benzene as solvent, the amount eluted at a temperature < 80°C is in the range of 0.1-3.0 wt.-%, preferably of 0.1-2.5 wt.-%.

The eluate at a temperature < 80°C corresponds to so-called amorphous atactic polypropylene. If the amount eluted is too large, the sheet formed will be tacky.

The isotactic Pentad fraction (mmmm) measured using ¹³C-NMR lies in the range of 92.0-98.0%, preferably of 92.5-97.0%, even more preferred, of 93.0-96.5%.

When the fraction is too high, the crystallinity is too high to obtain the desired polypropylene resin of low crystallinity; when the fraction is too low, it is again not possible to obtain the desired polypropylene resin of low crystallinity, and this because of the presence of atactic polypropylene. The polypropylene resin of low crystallinity according to the present invention is thus characterized by the low eluted amount at a temperature < 80°C in CFC, even though it is of lower crystallinity than traditionally known propylene resins.

Manufacture

There is no particular limitation in the procedure for the manufacture of the polypropylene resin of low crystallinity in accordance with the present invention. However, it is preferably manufactured by the procedure described below.

Thus the polypropylene resin of low crystallinity according to the invention is preferably manufactured by polymerization of propylene using a catalyst that contains a combination of the following components (A), (B) and (C). If desired, the catalyst may also contain another component, i.e. a fourth component, in addition to the components (A), (B) and (C).

Component (A): a solid catalyst obtained by the interaction of a component (A1), which is a solid that contains titanium, magnesium and a halogen as essential constituents, with a component (A2), which is a silicon compound represented by the general formula $R^1R^{2,3,m}Si(OR^3)_m$ (in which R^1 is a branched aliphatic hydrocarbon group, or a cyclic aliphatic hydrocarbon group; R^2 a hydrocarbon group that is the same as or different from R^1 , or a hydrocarbon group that contains a hetero-atom; R^3 is a hydrocarbon group with 2 or more C atoms, and $1 \leq m \leq 3$);

Component (B): an organo-aluminum compound;

Component (C): a silicon compound represented by the general formula $R^4_{4-n}Si(OR^5)_n$ (in which R^4 is a hydrocarbon group, R^5 is a hydrocarbon group with 2 or more C atoms and $1 \leq m \leq 4$).

(1) Solid catalyst component

The component (A) of the catalyst of the present invention is a product obtained by reaction of a specific solid component (component (A1)) with a specific silicon compound (component (A2)). If desired, the component (A) of the present invention may contain also other constituents, in addition to the three essential components above.

Component (A1)

The solid component of the present invention is a solid component for the stereo-specific polymerization of propylene which has titanium, magnesium and halogen as essential constituents. If desired, the solid component may also contain other elements, besides the three essential elements. The elements contained in the solid component may be present in the form of a compound. The elements may furthermore be bonded to each other.

Solid components that contain titanium, magnesium and halogen are *per se* known, for instance from Japanese patent disclosures No. 53-45688, 54-3894, 54-31092, 54-39483, 54-94591, 54-118484, 54-131589, 55-75411, 55-90510, 55-90511, 55-127405, 55-147507, 55-155003, 56-18609, 56-70005, 56-72001, 56-86905, 56-90807, 56-155206, 57-3803, 57-34103, 57-92007, 57-121003, 58-5309, 58-5310, 58-5311, 58-8706, 58-27732, 58-32604, 58-32605, 58-67703, 58-117206, 58-127708, 58-183708, 58-183709, 59-149905, 59-149906 and 63-108008. Any of these known solid components can be used in the present invention.

Magnesium compounds that can serve as magnesium source can include the following: magnesium dihalide, dialkoxy-magnesium, alkoxy-magnesium halide, magnesium-oxyhalide, dialkyl-magnesium, magnesium oxide, magnesium hydroxide, carboxylic acid salts of magnesium, etc. The magnesium compounds

are preferably those prepared with $Mg(OR^6)_{2-p}X_p$ (in which R^6 is a hydrocarbon group with a carbon number preferably of 1-10; X is a halogen, and $0 \leq p \leq 2$), for instance magnesium dihalide and dialkoxy-magnesium.

Titanium compound that can serve as titanium source can be those represented by the general formula $Ti(OR^7)_{4-q}X_q$, where R^7 is a hydrocarbon group with a carbon number of preferably 1-10; X is a halogen and $0 \leq q \leq 4$). The titanium compounds can especially include the following: $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(O-i-C_3H_7)Cl_3$, $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(O-C_2H_5)Br_3$, $Ti(OC_2H_5)(O-n-C_4H_9)_2Cl$, $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(O-i-C_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(O-n-C_5H_{11})Cl_3$, $Ti(O-n-C_6H_{13})Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(O-n-C_3H_7)_4$, $Ti(O-n-C_4H_9)_4$, $Ti(O-i-C_4H_9)_4$, $Ti(O-n-C_6H_{13})_4$, $Ti(O-n-C_6H_{17})_4$ and $Ti(OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_4$.

In addition, a molecular compound obtained by reacting TiX'_4 (in which X' is halogen) with an electron donor as described subsequently can be used as titanium source. Such molecular compounds can especially comprise the following: $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$, $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$, $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$, $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$, $TiCl_4 \cdot C_4H_9O$, etc.

In addition, titanium compounds such as $TiCl_3$ (that can be obtained by reduction of $TiCl_4$ with hydrogen, with aluminum metal, or with an organo-metallic compound), $TiBr_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_2$, $TiCl_2$, dicyclopentadienyl-titanium dichloride, and cyclopentadienyl-titanium trichloride. Of these titanium compounds $TiCl_4$, $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ and $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ are preferred.

In general halogen from the above halogen compounds of magnesium and/or titanium is supplied. Alternatively it can be supplied from other halogen sources, for instance from well-known halogenation reagents that include halogen compounds of aluminum, for instance $AlCl_3$, halogen compounds of silicon, for instance $SiCl_4$, halogen compounds of phosphorus, such as PCl_3 and PCl_5 , halogen compounds of tungsten, for instance WCl_6 , and halogen compounds of molybdenum, for instance, $MoCl_5$. The halogen contained in the catalyst component can be chosen from the groups composed of F, Cl, Br, I or mixtures of these. Chlorine is especially preferred.

The solid component for use in the present invention may contain other constituents, in addition to the essential components, for instance aluminum components, such as $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-i-C_3H_7)_3$ and $Al(OCH_3)_2Cl$, and boron compounds, such as $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$ and $B(OC_6H_5)_3$. These components may remain in the solid component as aluminum and boron components.

In addition, during the manufacture of the solid component an electron donor may be used as internal donor. The electron donors (internal donors) that can be used in the manufacture of the solid component can include the following:

oxygen-containing electron donors, for instance alcohols, phenols, ketones, aldehydes, carboxylic acids, esters of organic or inorganic acids, ethers, acid amides and acid anhydrides; and nitrogen-containing electron donors, for instance ammonia, amines, nitriles and isocyanates.

The electron donors may especially include: (a) alcohols with 1-18 C atoms, for instance methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, octanol, dodecanol, octadecyl alcohol, benzyl alcohol, phenyl-ethyl alcohol and isopropyl-benzyl alcohol; (b) phenols with 6-25 C atoms that may contain alkyl groups, for instance phenol, cresol, xylenol, ethyl-phenol, propyl-phenol, isopropyl-phenol, nonyl-phenol and naphthol groups; (c) ketones with 3-15 C atoms, for instance acetone, methyl-ethyl ketone, methyl-isobutyl ketone, aceto-ketone and benzophenone; (d) aldehydes with 2-15 C atoms, for instance acetaldehyde, propionaldehyde, octylaldehyde, benzaldehyde, tolualdehyde and naphthaldehyde; (e) esters of organic acids with 2-20 C atoms: monoesters of organic acids, for instance methyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, vinyl acetate, propyl acetate, octyl acetate, cyclohexyl acetate, Cellosolve acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate, ethyl valerate, ethyl stearate, methyl chloro-acetate, ethyl-dichloro acetate, methyl methacrylate, ethyl crotonate, cyclohexan-methyl carboxylate, ethyl benzoate, propyl benzoate, butyl benzoate, octyl benzoate, cyclohexyl benzoate, phenyl benzoate, benzyl benzoate, Cellosolve benzoate, methyl toluylate, ethyl toluylate, amyl toluylate, ethylethyl benzoate, methyl anisate, ethyl anisate, ethylethoxy benzoate, γ -butyro lactone, α -valero lactone, coumarin and phthalide; and esters or organic polyacids, for instance diethyl phthalate, dibutyl phthalate, diheptyl phthalate, diethyl succinate, dibutyl maleate, 1,2-cyclohexan-diethyl carboxylate, ethylene carbonate, norbornan-dienyl-1,2-dimethyl carboxylate, cyclopropan-1,2-dicarboxylic acid-n-hexyl- and 1,1-cyclobutan-diethyl carboxylate; (f) esters of inorganic acids that include silicic acid esters (except silicon compounds represented by the general formula $R^1R^2_3\text{-}Si(OR^3)_m$ above), for instance ethyl silicate, butyl silicate and phenyl-triethoxy silane; (g) acid halides with 2-15 C atoms, for instance acetyl chloride, benzoyl chloride, toluic acid chloride, anisic acid chloride, phthaloyl chloride and isophthaloyl chloride; (h) ethers with 2-20 C atoms, for instance methyl ether, ethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, amyl ether, tetrahydrofuran, anisole and diphenyl ether; (i) amides, for instance acid amides, benzoic acid amide and toluic acid amide; (j) amines, for instance methyl amine, ethyl amine, diethyl amine, tributyl amine, piperidine, tribenzyl amine, aniline, pyridine, picoline, and tetramethyl diamine; (k) nitriles, for instance acetonitrile, benzonitrile and phenyl-acetic acid nitrile; (l) alkoxy-ester compounds, for instance 2-(ethoxy-methyl) ethyl benzoate, 2-(tert.-butoxy-methyl)-ethyl benzoate, 3-ethoxy-2-ethylphenyl propionate, 3-ethyl-ethoxy propionate, 3-ethoxy-2-sec.-ethyl-butyl propionate and 3-ethoxy-2-tert.ethyl-butyl propionate; and (m) ketone-ester compounds, for instance 2-ethyl-benzoyl benzoate, 2-(4'-methyl-benzoyl)-ethyl benzoate and 2-benzoyl-4,5-ethyl-dimethyl benzoate. The electron donors are preferably ester compounds of organic acids and acid halide compounds, more preferred phthalic

acid diester compounds, Cellosolve acetate-ester compounds and phthalic acid dihalides.

Component (A2)

The silicon compound to be used in the present invention is described by a general formula $R^1R^{2,3-m}Si(OR^3)_m$ (in which R^1 is a branched aliphatic hydrocarbon group, or a cyclic aliphatic hydrocarbon group; R^2 is a hydrocarbon group that is the same as or different from R^1 , or a hydrocarbon group that contains a hetero-atom; R^3 is a hydrocarbon group with 2 or more C atoms, and $1 \leq m \leq 3$). The silicon compound can be a mixture of silicon compounds represented by the general formula shown above. When R^1 is a branched aliphatic hydrocarbon group, then the branched chain is preferably branched from a C atom next to a Si atom. The branched chain is preferably an alkyl group, a cyclo-alkyl group, or an aryl group (for instance a phenyl group or a methyl-substituted phenyl group). R^1 is preferably a group in which the C atom is next to a Si atom, i.e. the C atom in α -position is a secondary or tertiary, especially a tertiary C atom. When R^1 is a branched hydrocarbon group, then the number of C atoms is in general of 3-20, preferably of 4-10. When R^1 is a cyclic hydrocarbon group, the number of C atoms is in general of 4-20, preferably of 5-10. R^2 is a hydrocarbon group that is the same as R^1 or differs from it, or R^2 is a heteroatom-containing hydrocarbon group. The number of C atoms is here in general of 1-20, preferably of 1-10. R^3 is a hydrocarbon group that has 2 or more C atoms and is preferably an aliphatic hydrocarbon group with 2-20, preferably 2-10 and even more preferred, 2-4 C atoms.

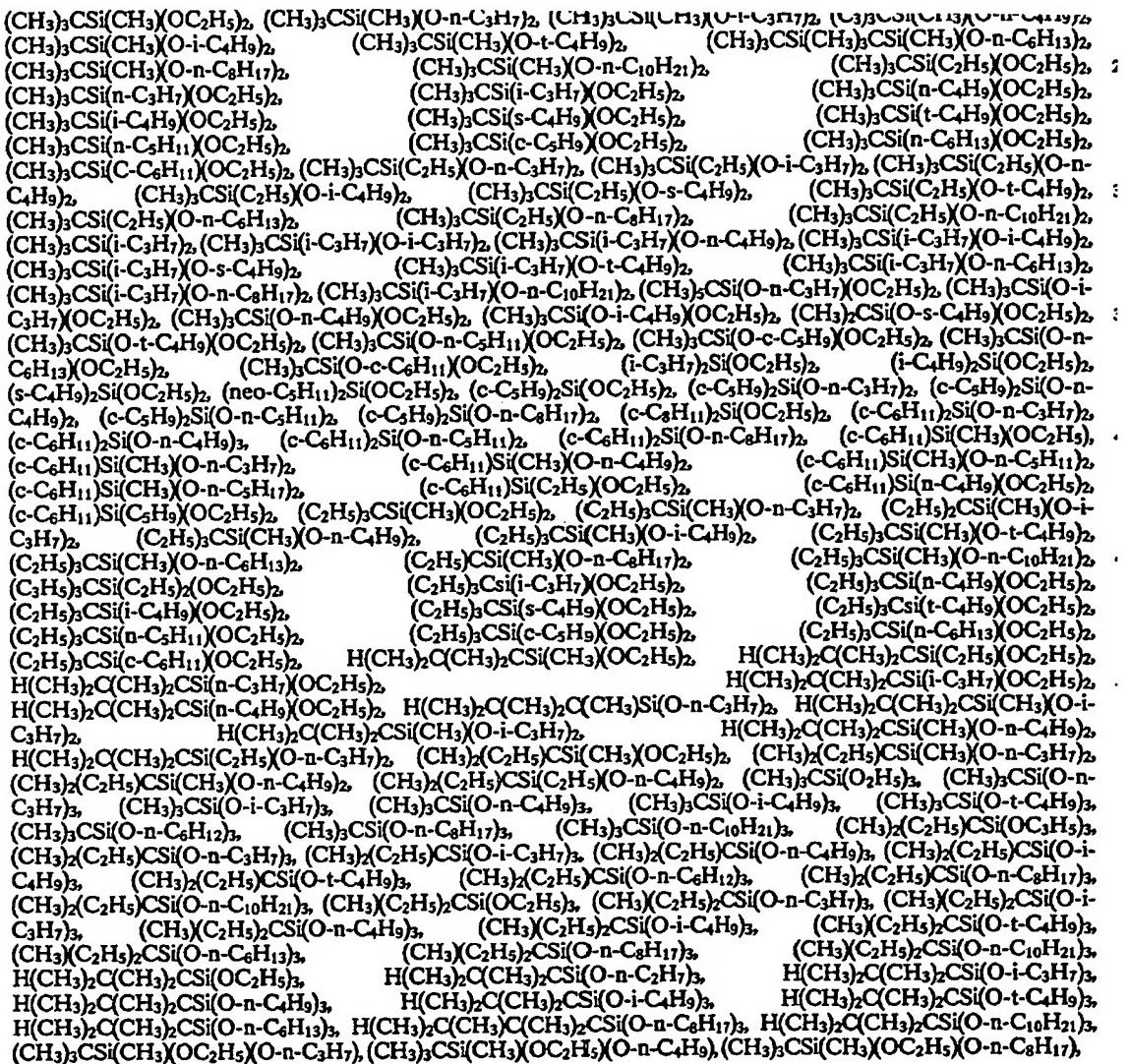
The silicon compounds to be used in the present invention can especially include those shown on the following pages.

As established there, the component (A) of the present invention can contain – if necessary in addition to the essential components mentioned earlier – also optional components. The following compounds are appropriately used as such optional components.

(A) Vinyl-silane compounds

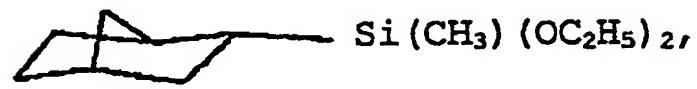
Vinyl-silane compounds to be used in the present invention may have a structure in which the vinyl group ($CH_2=CH-$) replaces at least one H atom in monosilane (SiH_4) and in which a halogen (preferably Cl), an alkyl group

(preferably a hydrocarbon group with 1-12 C atoms), an aryl group (preferably phenyl), an alkoxy group (preferably an alkoxy group with 1-12 C atoms) or similar replaces one of the remaining H atoms.





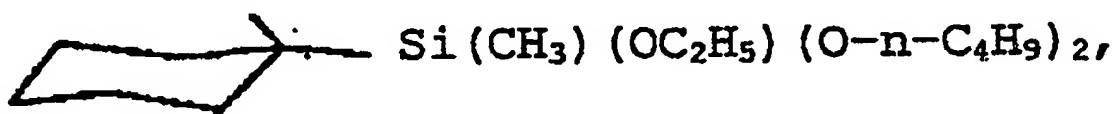
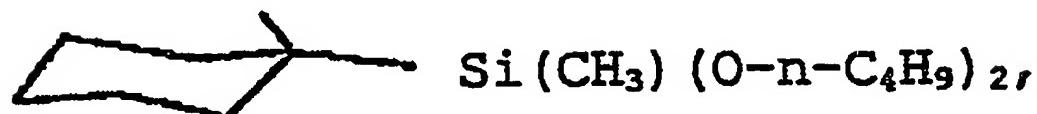
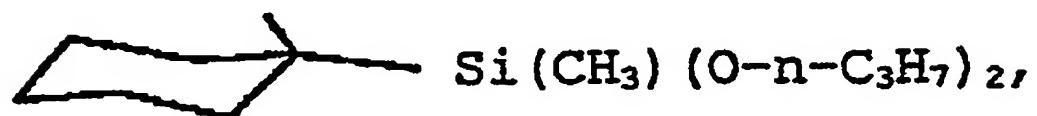
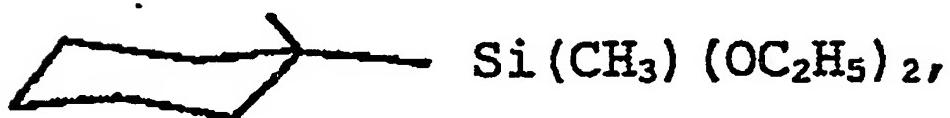
5

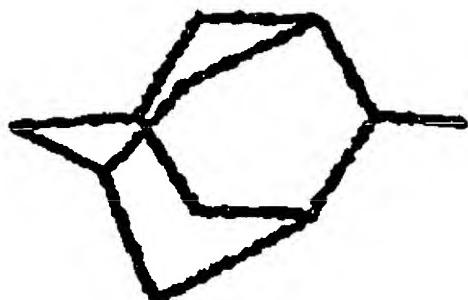


10



15





The vinyl compounds can especially include the following: $\text{CH}_2=\text{CH-SiH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-SiH}_2(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{CH-SiH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{CH-SiH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH-SiH(Cl)}(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH-SiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{CH-(CH}_3)_2\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH=CH}_2)$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiH}_2$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

(B) Organo-metallic compounds

It is also possible to use organo-metallic compounds of metals that belong to groups I through III of the periodic system. The organo-metallic compounds to be used in the present invention have at least one organic group-metal bond. Such organic groups are typically hydrocarbon groups in which the number of C atoms is in general of 1-20, preferably of 1-6. At least one valence of the metal of the organo-metallic compound is satisfied with an organic group and the remaining valence (valences) (if there are any) can be satisfied with a H atom, a halogen atom, a hydrocarbyloxy* group (the number of C atoms can in general be of 1-20, preferably of 1-6), or be satisfied with another metal in the same organo-metallic compound via oxygen atoms (for instance $-\text{O-Al}(\text{CH}_3)-$ in the case of methyl alumoxan) or similar.

Such organo-metallic compounds can in particular include the following: (a) organo-lithium compounds, for instance methyl-lithium, n-butyl-lithium and tert.-butyl-lithium; (b) organo-magnesium compounds, for instance butyl-ethyl-magnesium, dibutyl-magnesium, hexyl-ethyl-magnesium, butyl-magnesium chloride and tert.-butyl-magnesium bromide; (c) organo-zinc compounds, such as diethyl-zinc and dibutyl-zinc; and (d) organo-aluminum compounds, for instance trimethyl-aluminum, triethyl-aluminum, tri-isobutyl-aluminum, tri-n-hexyl-aluminum, diethyl-aluminum chloride, diethyl-aluminum halide, diethyl-aluminum

* "Hydrocarbyloxygruppe" in the German original. No English equivalent found [T.N.]

ethoxide, ethyl-aluminum sesqui-chloride, ethyl-aluminum dichloride, methyl-alumoxane. Organo-aluminum compounds are especially preferred.

Each of optional components (A) and (B) mentioned above can be used individually or as a mixture of two or more. The use of the optional components may reinforce the effects of the present invention.

Manufacture of component (A)

The component (A) can be manufactured - in an intermediate step or a final step - by stepwise or simultaneous reaction between the essential and optional components described above and washing the resulting product with an organic solvent, such as a hydrocarbon, or a halogenated hydrocarbon.

Thus component (A) can be manufactured in a two step procedure, where the solid component (A1) that contains titanium, magnesium and a halogen as essential constituents, is manufactured first and the solid product is reacted with the silicon compound (A2); or it can be manufactured in a single step procedure, where the silicon compound (A2) may be present in the procedure for the manufacture of the solid component (A1), to thus manufacture component (A) directly. The procedure mentioned first is the preferred of these procedures.

The conditions for the realization of the reaction between the constituents to form component (A) are not particularly limited, provided the desired effects of the present invention are achieved. However, in general the following conditions are used. The contact temperature is preferably in the range of between -50 to approx. 200°C, preferably between 0 and 100°C. The contact can be achieved using mechanical means, such as a rotating ball mill, a vibration mill, a jet mill or a paddle mill, or occur according to a procedure that includes diluting the components with an inert diluent and stirring the system. The inert diluent can be an aliphatic or aromatic hydrocarbon or a halogenated hydrocarbon, or a polysiloxane.

Even though the amount of each constituent that forms component (A) is not particularly limited, provided the desired effects of the present invention are achieved, the following amounts can in general be used. The molar ratio of the titanium compound to the magnesium compound may lie in the range of 0.0001-1000, preferably of 0.01-10. If a halogen compound is used as halogen source, then the molar ratio of halogen compound to magnesium compound may lie in the range of 0.01-1000, preferably of 0.1-100, regardless of the whether the titanium compound and/or the magnesium compound contain a halogen. The silicon compound, component (A2), can be used in such an amount that the molar ratio of silicon to titanium in the resulting component (A) is in the range of 0.01-1000, preferably of 0.1-100.

When the vinyl-silane compound is used, it can be used in an amount such that the molar ratio of vinyl-silane compound to the titanium component in the resulting component (A) lies in the range of 0.001-1000, preferably of 0.01-

100. When the aluminum and boron compounds are used, the molar ratios of these compounds to the magnesium compound can lie in the range of 0.001-100, preferably of 0.01-1. When the electron donor is used, the molar ratio of electron donor to the magnesium compound can lie in the range of 0.001-10, preferably of 0.01-5.

Component (A) can be manufactured when components (A1) and (A2) are reacted, if necessary using further components, such as an electron donor, for instance in accordance with the following procedure:

- (a) a procedure in which a magnesium halide is reacted with an electron donor, a titanium-containing compound, a silicon compound and a sulfonate;
- (b) a procedure in which aluminum oxide or magnesium oxide are treated with a phosphorus halide and the treated aluminum oxide or magnesium oxide is reacted with a magnesium halide, an electron donor, a silicon compound, a titanium halide and a sulfonate;
- (c) a procedure in which a magnesium halide is reacted with titanium tetra-alkoxide and a special polymeric silicon compound, the resulting solid component is reacted with a titanium halide and/or a silicon halide, the resulting reaction product is mixed with an inert organic solvent and then the reaction product is further reacted with a silicon compound and a sulfonate, either simultaneously or stepwise. The polymeric silicon compound preferred is one described by the formula $\text{--}(\text{-SiH}(\text{R}^8)\text{-O})_r$, (where R^8 is a hydrocarbon group with 1-10 C atoms, r representing a degree of polymerization such that the viscosity of the polymeric silicon compound lies in the range of 1-100 centistoke. Specifically preferred examples for the polymeric silicon compound include methyl-hydro-polysiloxane, ethyl-hydro-polysiloxane, phenyl-hydro-polysiloxane, cyclo-hexyl-hydro-polysiloxane, 1,3,5,7-tetramethyl-cyclo-tetrasiloxane and 1,3,5,7,9-pentamethyl-cyclo-pentasiloxane;
- (d) a procedure in which a magnesium compound is dissolved in titanium tetra-alkoxide and/or an electron donor, a solid component is precipitated with a halogenation agent or a titanium halide and where this solid component is reacted simultaneously or stepwise with a silicon compound, a titanium compound and a sulfonate.
- (e) a procedure in which an organo-magnesium compound, for instance a Grignard reagent, is reacted with a halogenation agent, a reducing agent or similar, where the resulting product is reacted with an electron donor if

necessary, and the then resulting product is reacted simultaneously or stepwise with a silicon compound, a titanium compound and a sulfonate.

f) a procedure in which an alkoxy-magnesium compound is reacted either simultaneously or stepwise with a halogenation agent and/or a titanium compound, a silicon compound and a sulfonate, in the presence or absence of an electron donor, or where they are reacted separately with each other.

The procedures (a), (c), (d) and (f) are preferred among those listed above. Component (A) can be washed either in an intermediate step or as a final step in its manufacture, with an inert organic solvent, for instance an aliphatic or aromatic hydrocarbon (for instance hexane, heptane, toluene or cyclohexane), or a halogenated hydrocarbon (for instance n-butyl chloride, 1,2-dichloro-ethane, carbon tetrachloride or chloro-benzene).

The component (A) to be used in the present invention may also be one that has undergone a prepolymerization procedure, a polymerization of a compound containing a vinyl group, for instance an olefin, a diene compound or styrene, in the presence of the component (A) manufactured above. The olefins to be used in the prepolymerization have 2-20 C atoms, for instance ethylene, propylene, 1-butene, 3-methyl-butene-1,1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-penten-1,1-octene, 1-decene, 1-undecene and 1-eicosene. Some specific examples of diene compounds can include 1,3-butadiene, isoprene, 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, 1,3-pentadiene, 1,4-pentadiene, 2,4-pentadiene, 2,6-octadiene, cis-2-trans-4-hexadiene, trans-2,trans-4-hexadiene, 1,3-heptadiene, 1,4-heptadiene, 1,5-heptadiene, 1,6-heptadiene, 2,4-heptadiene, dicyclo-pentadiene, 1,3-cyclohexadiene, 1,4-cyclo-hexadiene, cyclopentadiene, 1,3-cyclo-heptadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 1,9-decadiene, 1,13-tetradecadiene, p-divinyl-benzene, m-divinyl-benzene, o-divinyl-benzene and dicyclo-pentadiene. The styrenes can include styrene, α -methyl-styrene, allyl-benzene and chloro-styrene.

The reaction conditions in the prepolymerization procedures mentioned above are not particularly limited, provided the desired effects of the present invention are achieved; of course the following conditions can be used, in general. The amount of prepolymerized compound that contains a vinyl group can lie in the range of 0.01-100 g, preferably of 0.1-50 g, even more preferred, of 0.5-10 g per 1 g of solid catalyst component. The reaction temperature during prepolymerization can be of -150 to 150°C, preferably of 0-100°C. The reaction temperature of the prepolymerization is preferably lower than that of the "main polymerization" of propylene. In general the reaction is preferably performed with stirring. In this case an inert solvent can be used, for instance n-hexane or n-heptane.

(2) Component of an organo-aluminum compound

The organo-aluminum component (component (B)) to be used in the present invention can be one represented by the general formula $R^9_{3-s}AlX_s$, or $R^{10}_{3-t}Al(OR^{11})_t$ in which R^9 and R^{10} are a hydrocarbon group with 1-20 C atoms or H, R^{11} is a hydrocarbon group, X is a halogen and s and t are $0 \leq s \leq 3$, $0 < t < 3$. Some specific examples include (a) trialkyl-aluminum, for instance trimethyl-aluminum, triethyl-aluminum, tri-isobutyl-aluminum, trihexyl-aluminum, trioctyl-aluminum and tridecyl-aluminum; (b) alkyl-aluminum halides, for instance diethyl-aluminum monochloride, di-isobutyl-aluminum monochloride, ethyl-aluminum sesquichloride and ethyl-aluminum dichloride; (c) alkyl-aluminum hydrides, for instance diethyl-aluminum hydride and di-isobutyl-aluminum hydride; and (d) alkyl-aluminum alkoxides, for instance diethyl-aluminum ethoxide and diethyl-aluminum phenoxide.

These organo-aluminum compounds (a) through (d) can be used in combination. For instance, the combinations triethyl-aluminum/diethyl-aluminum ethoxide, diethyl-aluminum monochloride/diethyl-aluminum ethoxide, ethyl-aluminum dichloride/ethyl-aluminum diethoxide, triethyl-aluminum/diethyl-aluminum ethoxide/diethyl-aluminum monochloride, etc. can be used.

In addition the organic aluminum compounds (a) through (d) can be combined with alumoxans, for instance methyl-alumoxan, ethyl-alumoxan and isobutyl-alumoxan.

(3) Component of silicon compound

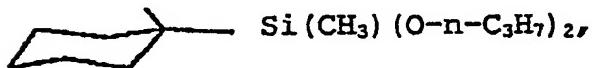
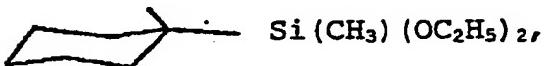
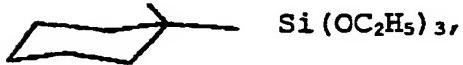
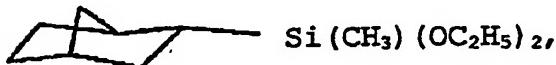
The silicon compound (component (C)) to be used in the present invention is represented by the general formula $R^4_{4-n}Si(OR^5)_n$ (in which R^4 is a hydrocarbon group, R^5 is a hydrocarbon group with 2 or more C atoms and $1 \leq n \leq 4$). The number of C atoms in R^4 in general lies in the range of 1-30, preferably of 1-20; the number of C atoms in R^5 in general lies in the range of 1-30, preferably of 2-20, preferably of 2-10.

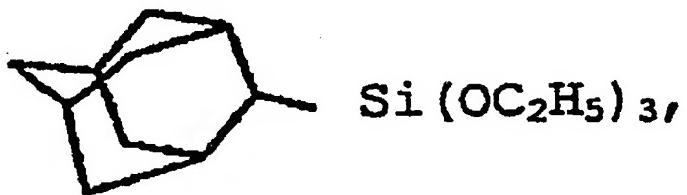
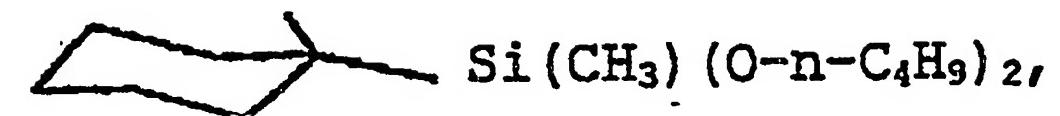
Some specific examples for such silicon compounds include

$(C_2H_5)_3CSi(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$	$(C_2H_5)_3CSi(n-C_3H_7)(OC_2H_5)_2$	$(C_2H_5)_3CSi(i-C_3H_7)(OC_2H_5)_2$
$(C_2H_5)_3CSi(n-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$	$(C_2H_5)_3CSi(i-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$	$(C_2H_5)_3CSi(S-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$
$(C_2H_5)_3CSi(t-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$	$(C_2H_5)_3CSi(n-C_5H_{11})(OC_2H_5)_2$	$(C_2H_5)_3CSi(c-C_5H_9)(OC_2H_5)_2$
$(C_2H_5)_3CSi(n-C_6H_{13})(OC_2H_5)_2$	$(C_2H_5)_3CSi(c-C_6H_{11})(OC_2H_5)_2$	$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$
$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$	$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(n-C_3H_7)(OC_2H_5)_2$	$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(n-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$
$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(i-C_3H_7)(OC_2H_5)_2$	$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(n-C_4H_9)(OC_2H_5)_2$	$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_3H_7)_2$
$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(C_2H_5)(O-i-C_3H_7)_2$	$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(CH_3)(O-i-C_3H_7)_2$	$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(CH_3)(O-n-C_4H_9)_2$
$H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(C_2H_5)(O-n-C_3H_7)_2$	$(CH_3)_2C_2H_5)CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$	$(CH_3)_2C_2H_5)CSi(CH_3)(O-n-C_4H_9)_2$
$C_2H_5)_2CH_2(C_2H_5)_2CSi(C_2H_5)(O-n-C_4H_9)_2$	$(CH_3)_2C_2H_5)CSi(C_2H_5)(O-n-C_4H_9)_2$	$(CH_3)_2C_2H_5)CSi(CH_3)(O-n-C_4H_9)_2$
$(CH_3)_3CSi(O-n-C_3H_7)_3$	$(CH_3)_3CSi(O-i-C_3H_7)_3$	$(CH_3)_3CSi(O-i-C_4H_9)_3$
$(CH_3)_3CSi(O-n-C_6H_{12})_3$	$(CH_3)_3CSi(O-n-C_6H_{11})_3$	$(CH_3)_3CSi(O-n-C_{10}H_{21})_3$
$(CH_3)_3CSi(O-n-C_6H_{12})_3$	$(CH_3)_3CSi(O-n-C_6H_{11})_3$	$(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(OC_2H_5)_3$

DE 197 27 065 A1

$(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_3H_7)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-i-C_3H_7)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_4H_9)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(C_4H_9)_3$,
 $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-t-C_4H_9)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-i-C_6H_{13})_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_5H)$,
 $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_{10}H_{21})_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(OC_2H_5)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_3H_7)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(C_3H_7)_3$,
 $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_4H_9)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-i-C_4H_9)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-t-C_4H)$,
 $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_6H_{13})_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_8H_{17})_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_{10}H)$,
 $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(OC_2H_5)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_3H_7)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-i-C_3H)$,
 $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_4H_9)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-i-C_4H_9)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-t-C_4H)$,
 $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_6H_{13})_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_8H_{17})_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_{10}H)$,
 $(CH_3)_3Si(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_3H_7)$, $(CH_3)_3Si(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_4H_9)$, $(CH_3)_3Si(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_5H_{17})$





10

In the polymerization of propylene according to the present invention the amounts of the components (A), (B) and (C) to be used are not particularly limited, provided the advantageous effects of the present invention are achieved. However, in general the following amounts can be used. The molar ratio of component (B) to the titanium compound of component (A) can lie in the range of 0.001-10,000, preferably of 1-1000. The molar ratio of component (C) to component (B) can lie in the range of 0.001-1000, preferably of 0.01-10 and even more preferred, of 0.05-2.

Polymerization of propylene

The polymerization of propylene for the manufacture of polypropylene of low crystallinity according to the present invention can be performed using any polymerization technique, for instance suspension polymerization using a hydrocarbon solvent, or a solvent-free liquid phase polymerization (mass polymerization), solution polymerization, or vapor phase polymerization. In the case of suspension polymerization, aliphatic or aromatic solvents can be used, for instance pentane, hexane, heptane, cyclohexane, benzene and toluene, or mixtures of these. In addition the polymerization can be performed continuously, in batches, in several steps, or one that includes a prepolymerization step. The

polymerization temperature can in general lie in the range of 20-200°C, preferably of 50-150°C. The polymerization pressure can be in the range of atmospheric pressure to approx. 300 kg/cm², preferably between atmospheric pressure and 100 kg/cm². As is known, hydrogen can be used to control the molecular weight, during polymerization.

The Examples below further elucidate the present invention, but do not limit it.

The following procedures and equipment are used to measure the physical properties of the polypropylene obtained in the Examples.

MFR

Equipment: apparatus to measure the melt-flow index manufactured by the Takara Co., Ltd. Measurement procedure according to JIS-K6758.

CXS

Measurement procedure: a sample (approx. 5 g) is weighed precisely and dissolved completely in xylene (300 mL) at 140°C, the solution is then cooled to 23°C and allowed to stand for 12 h. The solution is filtered and the amount of solid dissolved in the filtrate is isolated. The weight ratio of the isolated solid to the sample weight is determined.

Differential scanning calorimeter (DSC)

Equipment: DSC-2, manufactured by Perkin-Elmer Co., Ltd.

Measurement procedure: a sample (approx. 5 g) is melted in 3 minutes at 200°C, then the temperature is reduced to 30°C at a rate of 10 °C/min. The temperature is then increased to 200°C at a rate of 10°C/min. The melting curve was obtained in this manner; the curve was used to determine the endothermal main peak temperature (Tmp).

Cross-fractionation chromatograph (CFC)

Equipment: Cross-fractionation chromatograph D150A manufactured by Mitsubishi Chemical Co., Ltd.

Measurement procedure: a sample of the polymer solution (solvent: o-dichlorobenzene) was sent to temperature raise elution fractionation (TREF), where the temperature of the solution was raised from 0°C to 140°C over 24 hours. The elution curve was obtained in this manner and from it, the weight ratio of the polymer fraction eluted at a temperature of < 80°C to total polymer was determined.

¹³C-NMR

Equipment: GSX-270 manufactured by JEOL LTD.

Measurement procedure: The proton decoupling procedure was performed at a measurement temperature of 130°C using o-dichloro-benzene/heavy benzene as solvent, where the weight ratio of the mmmm component to the total polymer was determined.

Example 1

Manufacture of component (A)

200 mL dehydrated and deoxidized n-heptane are placed in a flask sufficiently washed with nitrogen; then 0.4 mol MgCl₂ and 0.8 mol Ti(O-n-C₄H₉)

11

are added to perform the reaction for 2 h at 95°C. At the end of the reaction the temperature was lowered to 40°C. The 48 mL methyl-hydro-polysiloxane (20 centistoke) were added to the flask and the reaction was allowed to proceed for 3 h. The resulting solid was washed with n-heptane.

Next 50 mL n-heptane purified as above are placed in a flask sufficiently purified with nitrogen; then 0.24 mol on a Mg-atomic basis of the solid synthesized above were added into the flask. Then 0.24 mol SiCl₄ were mixed with 25 mL n-heptane; the mixture was added dropwise at 30°C, over 30 min, to the flask and the mixture was allowed to react for 3 h at 70°C. Once the reaction was completed, the reaction product was washed with n-heptane. Then 1.6 mL (CH₃)₃CSi(CH₃)(OC₂H₅)₂ were added to the flask as the silicon compound to react with the reaction product obtained. The resulting product was washed sufficiently with n-heptane, obtaining component (A), containing magnesium chloride as main constituent. The titanium content in component (A) was of 2.3 wt.-%.

Polymerization of polypropylene

500 mL of sufficiently dehydrated and deoxidized n-heptane, 125 mL triethyl-aluminum as component (B), 20.8 mg (CH₃)₃CSi(CH₃)(OC₂H₅)₂ as component (C) and 15 mg of the component (A) manufactured above were placed in a stainless steel autoclave with a capacity of 1.5 L, equipped with a stirrer and a thermostat. Then 60 mL hydrogen were introduced into the autoclave and the temperature and pressure of the system were increased to perform the polymerization of propylene under the following conditions: polymerization pressure = 5 kg/cm² G, polymerization temperature = 75°C and polymerization time = 2 h. At the end of polymerization the resulting polymer suspension was filtered to separate the polymer. The polymer was then dried. As

a result 289.5 g polymer were obtained. The filtrate contained 0.48 g polymer. The polymer obtained had a MFR of 4.5 g/10 min, a xylene solubility (CXS) at 23°C of 2.8 wt.-%, a peak temperature (Tmp) of 160.1°C on a melting curve obtained by DSC, and an eluted amount at a temperature < 80°C of 0.52 wt.-%, measured by CFC, and an isotactic Pentad fraction (mmmm) of 96.0%, measured by NMR.

Example 2

Manufacture of component (A)

100 mL dehydrated and deoxidized toluene are placed in a flask sufficiently washed with nitrogen; then 20 g Mg(OEt)₂ were added forming a suspension. Then 60 mL TiCl₄ were added into the flask and the temperature of the system was raised from room temperature to 90°C. Then 3.3 mL Cellosolve acetate were added to the flask and the temperature was raised to 100°C; the reaction was allowed to proceed for 3 h. At the end of the reaction the reaction product was washed sufficiently with toluene. Then 100 mL TiCl₄ and 100 mL toluene were added to the flask and the reaction was performed at 110°C for 3 h. At the end of the reaction the reaction product was washed sufficiently with n-heptane.

Next 50 mL n-heptane purified in the same manner as above were placed in a flask sufficiently washed with nitrogen; then 5 g of the solid component synthesized above, 0.5 mL divinyl-dimethyl-silane, 1.1 mL (i-C₃H₇)₂Si(OC₂H₅)₂ and 3.6 g Al(n-C₆H₁₃)₃ were added into the flask, where the reaction was performed at 50°C during 2 h. The resulting product was then sufficiently washed with n-heptane, producing component (A). The titanium content of component (A) was of 2.9 wt.-%.

Polymerization of propylene

The polymerization of propylene was performed as in Example 1 except that the polymerization temperature was changed to 85°C and that 27.0 mL of (CH₃)₃CSi(CH₃)(OC₂H₅)₂ were used as component (C). As a result 301.7 g polymer were obtained. 0.66 g polymer were recovered from the filtrate. The polymer had a MFR of 6.2 g/10 min, a xylene solubility (CXS) at 23°C of 3.7 wt.-%, a peak temperature (Tmp) of 157°C on a melting curve obtained by DSC, an amount eluted at < 80°C of 0.67 wt.-% measured by CFC and an isotactic Pentad fraction (mmmm) of 96.0% measured by NMR.

Examples 3 through 5

Using the solid catalyst (component (A)) of Example 1, the same polymerization as in Example 1 was performed, except that silicon compounds as shown in Table 1 were used as component (C).

Comparison example 1

A solid catalyst was manufactured as in Example 1, except that

12

$(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$ was not used as component (A2). The polymerization was performed as in Example 1. As a result 168.6 g of polymer were obtained. 1.10 g polymer were recovered from the filtrate. The polymer obtained had a MFR of 7.8 g/10 min, a xylene solubility (CXS) at 23°C of 6.7 wt.-%, a peak temperature (Tmp) of 152.5°C on a melting curve obtained by DSC, an amount eluted at < 180°C of 3.5 wt.-% measured by CFC and an isotactic Pentad fraction (mmmm) of 92.0% measured by NMR.

Comparison example 2

Using the solid catalyst (component (A)) of Example 1, the same polymerization as in that Example was performed, except that component (C) $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$ was not used. As a result 234.6 g polymer were obtained. 1.20 g polymer were recovered from the filtrate. The polymer obtained had a MFR of 6.6 g/10 min, a xylene solubility (CXS) at 23°C of 5.5 wt.-%, a peak temperature (Tmp) of 154.8°C on a melting curve obtained by DSC, an amount eluted at < 180°C of 3.5 wt.-% measured by CFC and an isotactic Pentad fraction (mmmm) of 93.0% measured by NMR.

Comparison example 3

150 mL dehydrated and deoxidized n-heptane were place in a flask sufficiently washed with nitrogen and then 60 mL $TiCl_4$ were added into the flask. Separately, 120 mL n-heptane and 9.5 g diethyl-aluminum chloride were placed in a dropping funnel. The flask was cooled to -10°C; diethyl-aluminum chloride was added dropwise from the dropping funnel to the content of the flask, over a period of 3 h. The reaction was allowed to continue for another hour at -10°C. The temperature of the system was then increased to 65°C over 1 h and the reaction was allowed to proceed for another hour. At the end of the reaction the reaction product was washed sufficiently with n-heptane; a solid titanium chloride composition was obtained.

Next a mixed solution of 250 mL n-heptane and 100 mL di-isoamyl ether were added to titanium chloride composition obtained above, to perform a 1 h long reaction at 35°C. At the end of the reaction, the reaction product was

sufficiently washed with n-heptane. Then a mixed solution of 250 mL n-heptane and 120 mL TiCl₄ was allowed to react during 2 h at 65°C with the above reaction product. At the end of the reaction the reaction product was sufficiently washed with n-heptane; a solid catalyst component was obtained.

Polymerization of propylene

500 mL of sufficiently dehydrated and deoxidized n-heptane, 500 mg diethyl-aluminum chloride and 50 mg of the solid catalyst were placed in a stainless steel autoclave with a capacity of 1.5 L, equipped with a stirrer and a thermostat. Then 350 mL hydrogen were introduced into the autoclave and the system temperature and pressure were increased to perform the polymerization of propylene under the following conditions: polymerization pressure = 5 kg/cm² G, polymerization temperature = 65°C and polymerization time = 2 h. At the end of polymerization, the resulting polymer suspension was filtered to separate the polymer; the polymer was then dried. As a result, 79.7 g polymer were obtained. 2.8 g polymer were recovered from the filtrate. The polymer obtained had an MFR of 8.1 g/10 min, a xylene solubility (CXS) at 23°C of 3.4 wt.-%, a peak temperature (T_{mp}) of 159.8°C on a melting curve obtained by DSC, an amount eluted at < 80°C of 5.1 wt.-% measured by CFC and an isotactic Pentad fraction (mmmm) of 91.5% measured by NMR.

The results from the above Examples and Comparison examples are listed in Table 1.

Table 1

Beispiel Nr.	Komponente (Al) (Menge)	Komponente (C) (Menge)	Polymerausbeute g	MFR	CXS	Tmp	Eluierte Menge (CPC, unter 80°C) Gew.-%	mmmm
				g/10 min	Gew.-%	°C		
Bsp. 1	 t-Bu Si Me OEt (1.6ml)	 t-Bu Si Me OEt (20.8mg)	289,5	4,5	2,8	160,1	0,62	96,0
Bsp. 2	 i-Pr Si i-Pr OEt (1.1ml)	 t-Bu Si Me On-Bu (27.0mg)	301,7	6,2	3,7	157,3	0,67	96,0
Bsp. 3	 t-Bu Si Me OEt (1.6ml)	 t-Bu Si n-Pr On-C6H5 (37.1mg)	283,4	4,1	3,2	157,6	0,64	95,0
Bsp. 4	 t-Bu Si Me OEt (1.6ml)	 c-C3H9 Si c-C3H9 OEt (26.8mg)	255,7	4,3	3,0	158,6	0,61	95,0
Bsp. 5	 t-Bu Si Me OEt (1.6ml)	 t-Bu Si n-C6H5 OEt (29.2mg)	243,8	5,8	3,2	158,0	0,71	95,0
Vgl.-Bsp. 1	—	 t-Bu Si Me OEt (20.8mg)	168,6	7,8	6,7	152,5	3,5	92,0
Vgl.-Bsp. 2	 t-Bu Si Me OEt (1.6ml)	—	234,6	6,6	5,5	154,8	3,5	93,0
Vgl.-Bsp. 3	—	—	79,7	8,1	3,4	159,8	5,1	91,5

[KEY: Beispiel Nr. = Example No. Komponente (Menge) = Component (amount)
 Polymerausbeute = polymer yield Eluite Menge unter 80°C = amount eluted below 80°C
 Bsp = Example Vgl.-Bsp = comparison example]

Patent claims

1. Polypropylene resin with the following physical properties:
 - (1) a flowability (MFR) of 0.1-1000 g/10 min, measured at 230°C under a load of 2.16 kg;
 - (2) a xylene solubility (CXS) at 23°C of 0.5-5.0 wt.-%;
 - (3) an endothermal main peak temperature (Tmp) of 153-163°C as determined on a melting curve obtained with a differential scanning calorimeter (DSC);
 - (4) an amount eluted at < 80°C of 0.01-3.0 wt.-%, measured with a cross-fractionation chromatograph (CFC); and

14

- (5) an isotactic Pentad fraction (mmmm) of 92.0-98.0 wt.-%, measured by ^{13}C -NMR.
2. Procedure for the manufacture of a polypropylene resin according to claim 1 that comprises the step of polymerization of propylene in the presence of a catalyst that contains a combination of the components (A), (B) and (C) as follows:

Component (A): a solid catalyst obtained by reaction of a component (A1) which is solid and contains titanium, magnesium and halogen as essential constituents, with a component (A2) of a silicon compound, represented by the general formula $\text{R}^1\text{R}^2_{3-m}\text{Si}(\text{OR}^3)_m$ (in which R^1 is a branched aliphatic hydrocarbon group, or a cyclic aliphatic hydrocarbon group; R^2 a hydrocarbon group that is either the same as or different from R^1 , or a hydrocarbon group that contains a hetero-atom; R^3 is a hydrocarbon group with two or more C atoms and $1 \leq m \leq 3$);
Component (B): an organo-aluminum compound;
Component (C): a silicon compound represented by the general formula $\text{R}^4_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^5)_n$ (where R^4 is a hydrocarbon group, R^5 a hydrocarbon group with 2 or more C atoms and $1 \leq n \leq 4$).

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 197 27 065 A 1

(51) Int. Cl. 6:
C 08 F 110/06
C 08 F 4/646

DE 197 27 065 A 1

(21) Aktenzeichen: 197 27 065.4
(22) Anmeldetag: 25. 6. 97
(43) Offenlegungstag: 2. 1. 98

(30) Unionspriorität:
164149/96 25.06.96 JP

(71) Anmelder:
Mitsubishi Chemical Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:
Fujita, Takashi, Yokkaichi, Mie, JP; Ishii, Koichiro,
Yokkaichi, Mie, JP

(54) Polypropylenharz und Verfahren zur Herstellung desselben

(57) Es wird ein Polypropylenharz bereitgestellt, das die folgenden physikalischen Eigenschaften hat: (1) eine Fließfähigkeit (MFR) von 0,1 bis 1000 g/10 min, gemessen bei 230°C, unter einer Belastung von 2,16 kg; (2) bei 23°C eine Xylool-Löslichkeit (CXS) von 0,5 bis 5,0 Gew.-%; (3) eine endotherme HauptspitzenTemperatur (Tmp) von 153-163°C, wie sie an einer Schmelzkurve bestimmt wird, welche mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC) gemessen wurde; (4) bei einer Temperatur von unter 80°C eine eluierte Menge von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, gemessen mit einem Querfraktions-Chromatograph (CFC); und (5) eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 92,0 bis 98,0 Gew.-%, gemessen durch ¹³C-NMR.

Es wird auch ein Verfahren zur Herstellung des oben genannten Polypropylenharzes bereitgestellt, das den Schritt eines Polymerisierens von Propylen in Gegenwart eines Katalysators umfaßt, welcher die Kombination der folgenden Komponenten (A), (B) und (C) enthält:
Komponente (A): eine feste Katalysatorkomponente, die durch Inkontaktbringen einer Komponente (A1), welche eine feste Komponente ist, die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, mit einer Komponente (A2), welche eine Komponente aus einer Siliciumverbindung ist, die durch die allgemeine Formel $R^1R^2_{3-m}Si(OR^3)_m$ (in der R¹ eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist; R² eine Kohlenwasserstoffgruppe, die ...

DE 197 27 065 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich ganz allgemein auf ein Propylenharz. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Propylenharz mit niedriger Kristallinität, das spezifische physikalische Eigenschaften hat und hinsichtlich Transparenz, Flexibilität und Schlagzähigkeit hervorragend ist.

Kristalline Polypropylene wurden bisher industriell produziert und im Hinblick auf ihre Charakteristika, wie z. B. hohe Kristallinität und hohe Stereoregularität, wurden sie auf verschiedenen Gebieten, wie z. B. in Kraftfahrzeugen und Haushaltselektrogeräten, verwendet. Dagegen wurden amorphe Polypropylene, d. h. ataktische Polypropylene normalerweise als Nebenprodukte, für die es keine Verwendung gibt, beseitigt. Allerdings haben solche amorphen Polypropylene in den letzten Jahren auf einigen Gebieten Verwendung gefunden, z. B. in Klebstoffen. Außerdem haben Polypropylene mit niedriger Kristallinität, die Zwischenprodukte zwischen den obigen kristallinen und amorphen Polypropylene sind, z. B. Polypropylene, die eine niedrige endotherme Hauptspitzentemperatur (Tmp) und eine niedrige isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) haben, im Vergleich zu hochkristallinen Polypropylene hervorragende Flexibilität, Transparenz und Schlagzähigkeit. Im Hinblick auf diese Charakteristika finden solche Propylene mit niedriger Kristallinität Verwendungen, die sich von denen hochkristallinen Polypropylene unterscheiden. Das heißt, solche Polypropylene mit niedriger Kristallinität werden zur Herstellung von Filmen, Folien usw. verwendet und fanden Anwendung beim Spritzgießen, Strangpressen usw. Herkömmliche Polypropylenharze mit niedriger Kristallinität enthalten ein Gemisch eines amorphen Polypropylenharzes oder eines Polypropylenharzes mit sehr niedriger Kristallinität und eines relativ hochkristallinen Polypropylenharzes. Wenn solche Harze zu einem Film geformt werden, neigt die amorphe Polypropylene-Komponente leicht dazu, aus dem Film auszubluten, wodurch die Oberfläche des Films klebrig wird. Außerdem kann die hochkristalline Polypropylenharz-Komponente ein Formteil liefern, das unzureichende Flexibilität und Transparenz hat. Es war somit schwierig, ein Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität zu erhalten, das ein ausreichendes Niveau an Flexibilität und Transparenz hat und das ein nicht-klebriges Formteil liefern kann.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, die oben genannten Probleme zu eliminieren und ein Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität bereitzustellen, das eine erhöhte Flexibilität, Transparenz und Schlagzähigkeit hat, und das ein nicht-klebriges Formteil bereitstellen kann.

Von den Erfindern der vorliegenden Erfindung wurde nun festgestellt, daß die obige Aufgabe durch ein Polypropylenharz, das eine Kombination spezieller physikalischer Eigenschaften aufweist, gelöst werden kann.

Somit stellt die vorliegende Erfindung ein Polypropylenharz bereit, das die folgenden physikalischen Eigenschaften hat:

- (1) eine Fließfähigkeit (MFR) von 0,1 bis 1000 g/10 min, gemessen bei 230°C unter einer Belastung von 2,16 kg;
- (2) bei 23°C eine Xylol-Löslichkeit (CXS) von 0,5 bis 5,0 Gew.-%;
- (3) eine endotherme Hauptspitzentemperatur (Tmp) von 153–163°C, wie sie an einer Schmelzkurve bestimmt wird, welche mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC) gemessen wurde;
- (4) bei einer Temperatur von unter 80°C eine eluierte Menge von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, gemessen mit einem Querfraktionierungs-Chromatograph (CFC); und
- (5) eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 92,0 bis 98,0 Gew.-%, gemessen durch ^{13}C -NMR.

Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung des oben genannten Polypropylenharzes bereit, das den Schritt eines Polymerisierens von Propylen in Gegenwart eines Katalysators umfaßt, welcher die Kombination der folgenden Komponenten (A), (B) und (C) enthält:

Komponente (A): eine feste Katalysatorkomponente, die durch Inkontaktbringen einer Komponente (A1), welche eine feste Komponente ist, die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, mit einer Komponente (A2), welche eine Komponente aus einer Siliciumverbindung ist, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^1\text{R}^2_{3-m}\text{Si}(\text{OR}^3)_m$ (in der R^1 eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe wie R^1 oder von dieser verschieden ist, oder eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^3 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq m \leq 3$) dargestellt wird; erhalten wird;

Komponente (B): eine Komponente aus einer Organoaluminiumverbindung;

Komponente (C): eine Komponente aus einer Siliciumverbindung, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^4_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^5)_n$ (in der R^4 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq n \leq 4$) dargestellt wird.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Polypropylenharz

Das Polypropylen der vorliegenden Erfindung wird durch die folgenden physikalischen Eigenschaften charakterisiert.

Die Fließfähigkeit MFR ist im Bereich von 0,1 bis 1000 g/10 min, vorzugsweise von 0,1 bis 100 g/10 min, bevorzugter von 0,5 bis 50 g/10 min.

Wenn die MFR unter dem obigen Bereich liegt, ist die Formbarkeit des Polypropylenharzes zu einer Folie oder dergleichen schlecht, und wenn die Fließfähigkeit MFR den obigen Bereich übersteigt, ist die Festigkeit eines Produktes, wie z. B. eine Folie, verschlechtert.

Die Xylo-Löslichkeit (CXS) bei 23°C liegt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 4,0 Gew.-%. Wenn sie 5 Gew.-% übersteigt, neigt die gebildete Folie leicht dazu, klebrig zu sein, und wenn sie weniger als 0,5 Gew.-% beträgt, ist die Formbarkeit zu einer Folie schlecht.

Die endotherme HauptspitzenTemperatur (Tmp) auf einer Schmelzkurve, die durch Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters (DSC) erhalten wird, liegt im Bereich zwischen 153–163°C. Wenn die Peak-Temperatur höher als 163°C ist, ist die Kristallinität zu hoch, um das angestrebte Polypropylen mit niedriger Kristallinität zu erhalten, und wenn die Spitzentemperatur niedriger als 153°C ist, wird die Xylo-Löslichkeit (CXS) zu groß. Die endotherme HauptspitzenTemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 157–161°C.

Der Querfraktionierungs-Chromatograph (CFC) ist zur Untersuchung der Kristallinitätsverteilung eines Polymeren verwendbar. Unter Verwendung von o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel, ist die eluierte Menge bei einer Temperatur unter 80°C im Bereich von 0,1 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2,5 Gew.-%.

Das Eluat bei einer Temperatur unter 80°C entspricht dem sogenannten amorphen ataktischen Polypropylen. Wenn die eluierte Menge davon zu groß ist, wird die geformte Folie klebrig sein.

Die isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm), gemessen durch ¹³C-NMR, liegt im Bereich von 92,0 bis 98,0%, vorzugsweise von 92,5 bis 97,0%, bevorzugter von 93,0 bis 96,5%.

Wenn die Fraktion zu hoch ist, ist die Kristallinität zu hoch, um das angestrebte Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität zu erhalten, und wenn die Fraktion zu niedrig ist, ist es wiederum nicht möglich, das angestrebte Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität zu erhalten, und zwar aufgrund des Vorliegens von ataktischem Polypropylen. Das Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität gemäß der vorliegenden Erfindung wird somit durch seine geringe bei einer Temperatur von unter 80°C im CFC eluierten Menge charakterisiert, obgleich es eine niedrigere Kristallinität hat als herkömmlich bekannte Propylenharze.

Herstellung

Es gibt keine besondere Beschränkung bei einem Verfahren zur Herstellung des Polypropylenharzes mit niedriger Kristallinität gemäß der vorliegenden Erfindung. Allerdings wird es vorzugsweise nach dem unten beschriebenen Verfahren hergestellt.

Somit wird das erfindungsgemäße Polypropylenharz mit niedriger Kristallinität vorzugsweise durch die Polymerisation von Propylen unter Verwendung eines Katalysators, der die Kombination der folgenden Komponenten (A), (B) und (C) enthält, hergestellt. Wenn gewünscht kann der Katalysator auch eine weitere Komponente, d. h. die vierte Komponente, zusätzlich zu den Komponenten (A), (B) und (C) enthalten.

Komponente (A): eine feste Katalysatorkomponente, die durch Inkontaktbringen einer Komponente (A1), welche eine feste Komponente ist, die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, mit einer Komponente (A2), welche eine Komponente aus einer Siliciumverbindung ist, die durch die allgemeine Formel $R^1R^2_{3-m}Si(OR^3)_m$ (in der R^1 eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe wie R^1 ist oder von dieser verschieden ist, oder eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^3 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq m \leq 3$) dargestellt wird, erhalten wird;

Komponente B: eine Komponente aus einer Organoaluminiumverbindung;
Komponente C: eine Komponente aus einer Siliciumverbindung, die durch die allgemeine Formel $R^4_{4-n}Si(OR^5)_n$ (in der R^4 eine Kohlenwasserstoffgruppe, R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq n \leq 4$) dargestellt wird.

(1) Feste Katalysatorkomponente

Die Komponente (A) des Katalysators der vorliegenden Erfindung ist ein Produkt, das durch Kontakt zwischen einer spezifischen festen Komponente (Komponente (A1)) und einer spezifischen Siliciumverbindung (Komponente (A2)) erhalten wird. Wenn gewünscht, kann die Komponente (A) der vorliegenden Erfindung zusätzlich zu den obigen drei essentiellen Komponenten auch andere Komponenten enthalten.

Komponente (A1)

Die feste Komponente der vorliegenden Erfindung ist eine feste Komponente für die stereospezifische Polymerisation von Propylen, die Titan, Magnesium und Halogen als essentielle Komponenten enthält. Die feste Komponente kann, wenn gewünscht, außer den drei essentiellen Elementen auch noch weitere Elemente enthalten. Die in der festen Komponente enthaltenen Elemente können in Form einer Verbindung vorliegen. Ferner können die Elemente wechselseitig verbunden sein.

Feste Komponenten, die Titan, Magnesium und Halogen enthalten, sind per se bekannt und werden zum Beispiel in den japanischen Patent-Offenlegungen Nr. 53-45688, 54-3894, 54-31092, 54-39483, 54-94591, 54-118484, 54-131589, 55-75411, 55-90510, 55-90511, 55-127405, 55-147507, 55-155003, 56-18609, 56-70005, 56-72001, 56-86905, 56-90807, 56-155206, 57-3803, 57-34103, 57-92007, 57-1 21003, 58-5309, 58-5310, 58-5311, 58-8706, 58-27732, 58-32604, 58-32605, 58-67703, 58-117206, 58-127708, 58-183708, 58-183709, 59-149905, 59-149906 und 63-108008 bekannt. Von diesen bekannten festen Komponenten kann irgendeine in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Magnesiumverbindungen, die als Magnesiumquelle dienen, können folgende umfassen: Magnesiumdihalogenid, Dialkoxymagnesium, Alkoxymagnesiumhalogenid, Magnesiumoxyhalogenid, Dialkylmagnesium, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Carbonsäuresalze von Magnesium usw. Die Magnesiumverbindungen sind vor-

zugsweise solche, die durch $Mg(OR^6)_{2-p}X_p$ (in der R^6 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, deren Kohlenstoffzahl vorzugsweise 1 bis 10 ist; X ein Halogen ist, und $0 \leq p \leq 2$) dargestellt wird, z. B. Magnesiumdihalogenid und Dialkoxymagnesium.

Titanverbindungen, die als Titanquelle dienen, können solche Verbindungen sein, die durch die allgemeine Formel $Ti(OR^7)_{4-q}X_q$ (worin R^7 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, deren Kohlenstoffzahl vorzugsweise 1 bis 10 ist; X ein Halogen ist, und $0 \leq q \leq 4$) dargestellt werden. Speziell können die Titanverbindungen die folgenden umfassen: $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(O-i-C_3H_7)Cl_3$, $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$, $Ti(O-n-C_6H_{11})_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $Ti(OC_2H_5)(O-n-C_4H_9)_2Cl$, $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(O-i-C_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(O-n-C_6H_{11})Cl_3$, $Ti(O-n-C_6H_{13})Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(O-n-C_3H_7)_4$, $Ti(O-n-C_4H_9)_4$, $Ti(O-i-C_4H_9)_4$, $Ti(O-n-C_6H_{13})_4$, $Ti(O-n-C_6H_{17})_4$ und $Ti(OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_4$.

Außerdem kann auch eine Molekularverbindung, die durch Reagierenlassen von TiX'_4 (in der X' Halogen ist) mit einem Elektronendonator, wie er später beschrieben werden wird, erhalten wird, als Titanquelle eingesetzt werden. Solche Molekularverbindungen können speziell folgende umfassen: $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$, $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$, $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$, $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$, $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$, $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ usw.

Darüber hinaus können Titanverbindungen, wie z. B. $TiCl_3$ (das durch Reduzieren von $TiCl_4$ mit Wasserstoff, mit Aluminiummetall oder mit einer organometallischen Verbindung) erhalten werden kann, $TiBr_3$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $TiCl_2$, Dicyclopentadienyltitandichlorid und Cyclopentadienyltitantrichlorid verwendet werden. Von diesen Titanverbindungen werden $TiCl_4$, $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ und $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ bevorzugt.

Im allgemeinen wird Halogen aus den obigen Halogenverbindungen von Magnesium und/oder Titan zugeführt. Alternativ kann es aus anderen Halogenquellen zugeführt werden, z. B. aus wohlbekannten Halogenierungsagentien, die Halogenverbindungen von Aluminium, beispielsweise $AlCl_3$, Halogenverbindungen von Silicium, beispielsweise $SiCl_4$, Halogenverbindungen von Phosphor, beispielsweise PCl_3 und PCl_5 , Halogenverbindungen von Wolfram, beispielsweise WCl_6 und Halogenverbindungen von Molybdän, beispielsweise $MoCl_5$ umfassen. Das in der Katalysatorkomponente enthaltene Halogen kann aus der aus Fluor, Chlor, Brom, Iod und Gemischen der genannten bestehenden Gruppe ausgewählt werden. In besonders bevorzugter Weise ist es Chlor.

Die feste Komponente zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich zu den oben genannten essentiellen Komponenten weitere Komponenten enthalten, z. B. Aluminiumkomponenten, wie $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-i-C_3H_7)_3$ und $Al(OCH_3)_3Cl$ und Borverbindungen, wie $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$ und $B(OC_6H_5)_3$. Diese Komponenten können in der festen Komponente als Aluminium- und Borkomponenten zurückbleiben.

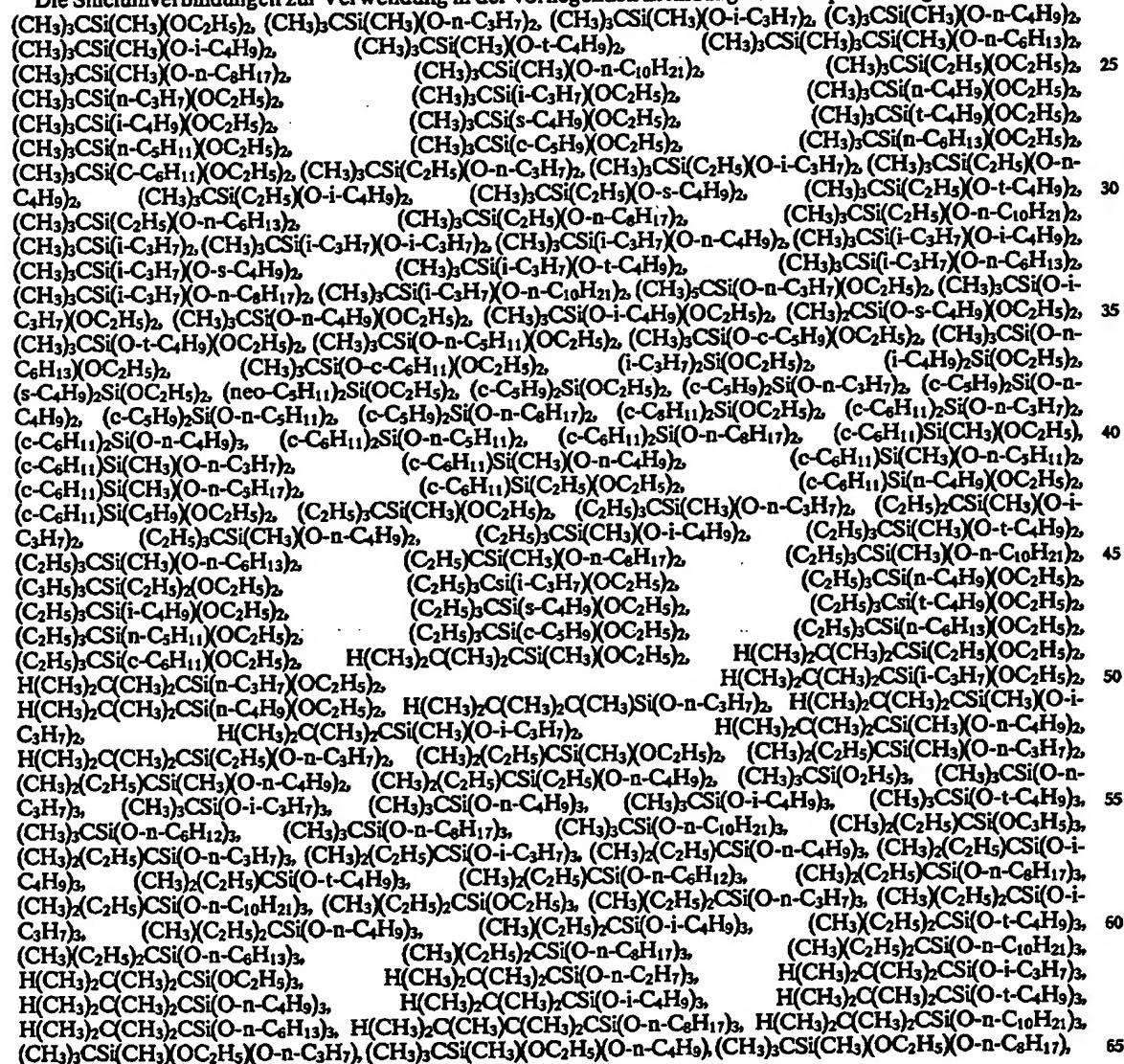
Darüber hinaus kann bei der Herstellung der festen Komponente ein Elektronendonator als innerer Donor verwendet werden. Die Elektronendonoren (innere Donoren), die zur Herstellung der festen Komponente verwendet werden können, können folgende umfassen: Sauerstoff-enthaltende Elektronendonoren, z. B. Alkohole, Phenole, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Ester von organischen oder anorganischen Säuren, Ether, Säureamide und Säureanhhydride; und Stickstoff-enthaltende Elektronendonoren, wie z. B. Ammoniak, Amine, Nitrile und Isocyanate.

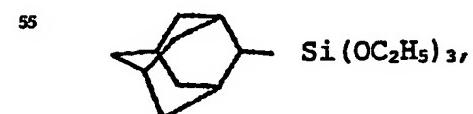
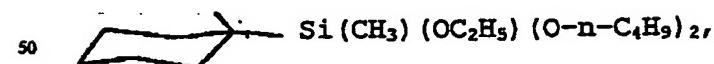
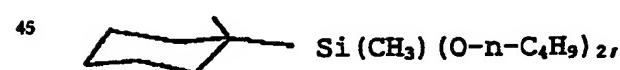
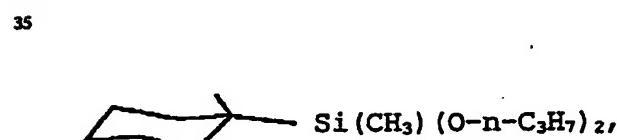
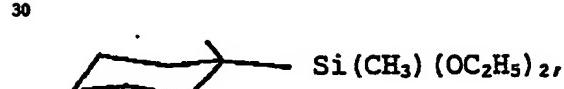
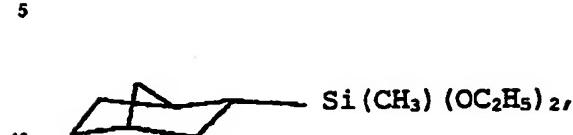
Die Elektronendonoren können speziell umfassen: (a) Alkohole, die 1 bis 18 Kohlenstoffe enthalten, z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Octanol, Dodecanol, Octadecylalkohol, Benzylalkohol, Phenylethylalkohol und Isopropylbenzylalkohol; (b) Phenole, die 6 bis 25 Kohlenstoffatome enthalten, und die Alkyliergruppen enthalten können, z. B. Phenol, Kresol, Xylenol, Ethylphenol, Propylphenol, Isopropylphenol, Nonylphenol und Naphtholgruppen; (c) Ketone, die 3 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Acetoketon und Benzophenon; (d) Aldehyde, die 2 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Octylaldehyd, Benzaldehyd, Tolualdehyd und Naphthaldehyd; (e) Ester organischer Säuren, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten: Monoester organischer Säuren, z. B. Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Vinylacetat, Propylacetat, Octylacetat, Cyclohexylacetat, Cellosolv-Acetat, Ethylpropionat, Ethylbutyrat, Ethylvalerat, Ethylstearat, Methylchloracetat, Ethylchloracetat, Methylmethacrylat, Ethylcrotonat, Cyclohexan-methylcarboxylat, Ethylbenzoat, Propylbenzoat, Butylbenzoat, Octylbenzoat, Cyclohexylbenzoat, Phenylbenzoat, Benzylbenzoat, Cellosolv-benzoat, Methyltoluylat, Ethyltoluylat, Amyltoluylat, Ethylethylbenzoat, Methylanisat, Ethylanisat, Ethylethoxybenzoat, γ -Butyrolacton, α -Valerolacton, Coumarin und Phthalid; und Ester organischer Polysäuren, z. B. Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diheptylphthalat, Diethylsuccinat, Dibutylmaleat, 1,2-Cyclohexandiethylcarboxylat, Ethylencarbonat, Norbornan-diensi-1,2-dimethylcarboxylat, Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-n-hexyl- und 1,1-Cyclobutan-diethylcarboxylat; (f) Ester anorganischer Säuren, die Kieselsäureester umfassen (ausgenommen Siliciumverbindungen, die durch die oben genannte allgemeine Formel $R^1R^2_3-mSi(OR^3)_m$ dargestellt werden), z. B. Ethylsilicat, Butylsilicat und Phenyltriethoxysilan; (g) Säurehalogenide, die 2 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Toluylsäurechlorid, Anissäurechlorid, Phthaloylchlorid und Isophthaloylchlorid; (h) Ether, die 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Methylether, Ethylether, Isopropylether, Butylether, Amylyether, Tetrahydrofuran, Anisol und Diphenylether; (i) Amide, z. B. Säureamide, Benzoësäureamid und Toluylsäureamid; (j) Amine, z. B. Methylamin, Ethylamin, Diethylamin, Tributylamin, Piperidin, Tribenzylamin, Anilin, Pyridin, Picolin und Tetramethyldiamin; (k) Nitrile, z. B. Acetonitril, Benzonitril und Phenylsäurenitril; (l) Alkoxyesterverbindungen, z. B. 2-(Ethoxymethyl)ethylbenzoat, 2-(t-Butoxymethyl)ethylbenzoat, 3-Ethoxy-2-ethylphenylpropionat, 3-Ethylethoxypropionat, 3-Ethoxy-2-s-ethylbutylpropionat und 3-Ethoxy-2-t-ethylbutylpropionat; und (m) Ketonesterverbindungen, z. B. 2-Ethylbenzoylbenzoat, 2-(4'-Methylbenzoyl)ethylbenzoat und 2-Benzoyl-4,5-ethyldimethylbenzoat. Die Elektronendonoren sind vorzugsweise Esterverbindungen organischer Säuren und Säurehalogenidverbindungen, bevorzugter Phthalsäurediesterverbindungen, Cellosolvacetatesterverbindungen und Phthalsäurediogenide.

Komponente (A2)

Die Siliciumverbindung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung wird durch eine allgemeine Formel $R^1R^2_{3-m}Si(OR^3)_m$ (in der R^1 eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe wie R^1 oder von dieser verschieden ist, oder eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^3 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 2 oder mehr Kohlenstoffatome enthält, und $1 \leq m \leq 3$) dargestellt. Die Siliciumverbindung kann ein Gemisch der Siliciumverbindungen sein, die durch die obige allgemeine Formel dargestellt werden. Wenn R^1 eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist, so ist die verzweigte Kette vorzugsweise von einem Kohlenstoffatom, das einem Siliciumatom benachbart ist, aus verzweigt. Die verzweigte Kette ist vorzugsweise ein Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Arylgruppe (z. B. eine Phenylgruppe oder eine Methyl-substituierte Phenylgruppe). R^1 ist bevorzugt eine Gruppe, in der das Kohlenstoffatom einem Siliciumatom benachbart ist, d. h. das Kohlenstoffatom in α -Position ist ein sekundäres oder tertiäres, speziell ein tertiäres Kohlenstoffatom. Wenn R^1 eine verzweigtkettige Kohlenwasserstoffgruppe ist, ist die Anzahl der Kohlenstoffatome im allgemeinen 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10. Wenn R^1 eine cyclische Kohlenwasserstoffgruppe ist, beträgt die Anzahl der Kohlenstoffatome im allgemeinen 4 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10. R^2 ist eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe ist wie R^1 oder von dieser verschieden ist, oder R^2 ist eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe. Die Anzahl der Kohlenstoffatome ist dabei im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10. R^3 ist eine Kohlenwasserstoffgruppe, die 2 oder mehr Kohlenstoffatome hat und ist vorzugsweise eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, bevorzugter 2 bis 4, 20 Kohlenstoffatomen.

Die Siliciumverbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung können speziell folgende umfassen:





60 Wie oben festgestellt wurde, kann die Komponente (A) der vorliegenden Erfindung, wenn notwendig, zusätzlich zu den oben genannten essentiellen Komponenten wahlfreie Komponenten enthalten. Die folgenden Verbindungen werden in geeigneter Weise als derartige wahlfreie Komponenten eingesetzt.

65 (A) Vinylsilanverbindungen

Vinylsilanverbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung können eine Struktur haben, in der eine Vinylgruppe ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) mindestens ein Wasserstoffatom in Monosilan (SiH_4) ersetzt und in der ein

Halogen (vorzugsweise Cl), eine Alkylgruppe (vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen), eine Arylgruppe (vorzugsweise Phenyl), eine Alkoxygruppe (vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen) oder dergleichen einige der verbleibenden Wasserstoffatome ersetzt.

Die Vinylsilanverbindungen können speziell die folgenden umfassen: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}(\text{Cl})(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2=\text{CH})$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiH}_2$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

5

10

(B) Organometallische Verbindungen

Es können auch organometallische Verbindungen von Metallen, die zu den Gruppen I bis III des Periodensystems gehören, verwendet werden. Die organometallischen Verbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung haben mindestens eine Bindung organische Gruppe-Metall. Derartige organischen Gruppen sind typischerweise Kohlenwasserstoffgruppen, in denen die Anzahl der Kohlenstoffatome im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 ist. Mindestens eine Valenz des Metalls der organometallischen Verbindung ist mit einer organischen Gruppe befriedigt, wie das oben festgestellt ist, und die verbleibende Valenz (Valenzen) desselben (wenn es welche gibt) können mit einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Hydrocarboxygruppe (die Zahl der Kohlenstoffatome kann im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6, sein), oder mit einem weiteren Metall in derselben organometallischen Verbindung via Sauerstoffatom (z. B. $-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-$ im Fall von Methylalumoxan) oder dergleichen befriedigt sein.

15

20

Derartige organometallische Verbindungen können insbesondere folgende umfassen: (a) Organolithiumverbindungen, z. B. Methylolithium, n-Butyllithium und t-Butyllithium; (b) Organomagnesiumverbindungen, z. B. Butylethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Hexylethylmagnesium, Butylmagnesiumchlorid und t-Butylmagnesiumumbromid; (c) Organozinkverbindungen, wie Diethylzink und Dibutylzink; und (d) Organoaluminiumverbindungen, wie z. B. Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Diethylaluminumchlorid, Diethylaluminumhalogenid, Diethylaluminummethoxid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminumdichlorid und Methylalumoxan. Organoaluminiumverbindungen sind besonders bevorzugt.

25

30

Jede der oben genannten optionalen Komponenten (A) und (B) kann einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehreren verwendet werden. Die Verwendung der optionalen Komponenten kann die Effekte der vorliegenden Erfindung verstärken.

35

Herstellung von Komponente (A)

Die Komponente (A) kann durch ein schrittweises oder gleichzeitiges Inkontaktbringen der oben beschriebenen essentiellen und optionalen Komponenten und Waschen des resultierenden Produktes mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. einem Kohlenwasserstofflösungsmittel oder einem halogenierten Kohlenwasserstofflösungsmittel, in einem Zwischenschritt oder in einem Endschritt hergestellt werden.

40

So kann die Komponente (A) in einem Zweistufenverfahren hergestellt werden, wobei die feste Komponente (A), die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, zuerst hergestellt wird, und das feste Produkt mit der Siliciumverbindung (A2) in Kontakt gebracht wird; oder sie kann nach einem Einstufenverfahren hergestellt werden, wobei die Siliciumverbindung (A2) in dem Verfahren der Herstellung der festen Komponente (A1) vorhanden sein gelassen wird, um so die Komponente (A) direkt herzustellen. Von diesen Verfahren ist das zuerst genannte Verfahren bevorzugt.

45

Die Bedingungen zur Durchführung des Kontaktes zwischen den Komponenten zur Bildung der Komponente (A) sind nicht besonders beschränkt, solange die angestrebten Wirkungen der vorliegenden Erfindung erreicht werden. Im allgemeinen werden allerdings die folgenden Bedingungen angewendet. Die Kontakttemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von etwa zwischen -50 bis etwa 200°C, vorzugsweise zwischen 0 und 100°C. Der Kontakt kann unter Anwendung mechanischer Mittel, wie z. B. einer Rotationskugelmühle, einer Vibrationsmühle, einer Strahlmühle oder einer Rührmühle durchgeführt werden, oder nach einem Verfahren erfolgen, das ein Verdünnen der Komponenten mit einem inerten Verdünnungsmittel und Röhren des Systems umfaßt. Das inerte Verdünnungsmittel kann ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein Halogenkohlenwasserstoff oder ein Polysiloxan sein.

55

Obgleich die Mengen der jeweiligen Komponenten zur Bildung der Komponente (A) nicht in besonderer Weise limitiert sind, solange die beabsichtigten Effekte der vorliegenden Erfindung erzielt werden, können die folgenden Mengen im allgemeinen angewendet werden. Das Molverhältnis der Titanverbindung zu der Magnesiumverbindung kann im Bereich zwischen 0,0001 bis 1000, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10, liegen. Wenn eine Halogenverbindung als Halogenquelle verwendet wird, kann das Molverhältnis der Halogenverbindung zu der Magnesiumverbindung im Bereich zwischen 0,01 und 1000, vorzugsweise zwischen 0,1 und 100, liegen, und zwar ungeachtet der Tatsache, ob die Titanverbindung und/oder die Magnesiumverbindung ein Halogen enthält (enthalten) oder nicht. Die Siliciumverbindung, Komponente (A2), kann in einer solchen Menge verwendet werden, daß das Molverhältnis von Silicium zu Titan in der resultierenden Komponente (A) im Bereich zwischen 0,01 bis 1000, vorzugsweise 0,1 und 100, sein wird.

60

65

Wenn die Vinylsilanverbindung verwendet wird, kann sie in einer derartigen Menge verwendet werden, daß das Molverhältnis Vinylsilanverbindung zu der Titankomponente in der resultierenden Komponente (A) im Bereich zwischen 0,001 bis 1000, vorzugsweise zwischen 0,01 und 100, liegt. Wenn die Aluminium- und Borver-

bindungen verwendet werden, können die Molverhältnisse dieser Verbindungen zu der Magnesiumverbindung im Bereich zwischen 0,001 und 100, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1, liegen. Wenn der Elektronendonator verwendet wird, kann das Molverhältnis Elektronendonator zu der Magnesiumverbindung im Bereich zwischen 0,001 und 10, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5, liegen.

5 Die Komponente (A) kann hergestellt werden, indem die Komponenten (A1) und (A2), wenn notwendig, unter Verwendung weiterer Komponenten, wie z. B. einem Elektronendonator, zum Beispiel nach einem der folgenden Verfahren miteinander in Kontakt gebracht werden:

- (a) ein Verfahren, bei dem ein Magnesiumhalogenid mit einem Elektronendonator, einer Titan-enthaltenden Verbindung, einer Siliciumverbindung und einem Sulfonat in Kontakt gebracht wird;
- (b) ein Verfahren, bei dem Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid mit einer Phosphorhalogenidverbindung behandelt wird, und das behandelte Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid mit einem Magnesiumhalogenid, einem Elektronendonator, einer Siliciumverbindung, einer Titanhalogenidverbindung und einem Sulfonat in Kontakt gebracht wird;
- (c) ein Verfahren, bei dem ein Magnesiumhalogenid mit Titanetraalkoxid und einer speziellen polymeren Siliciumverbindung in Kontakt gebracht werden, die resultierende feste Komponente mit einem Titanhalogenid und/oder einem Siliciumhalogenid in Kontakt gebracht werden, das resultierende Reaktionsprodukt mit einem inertem organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird, und dann das Reaktionsprodukt mit einer Siliciumverbindung und einer Sulfonatverbindung, entweder gleichzeitig oder schrittweise, in Kontakt gebracht werden. Als polymere Siliciumverbindung werden solche bevorzugt, die durch die Formel $\text{--}(\text{--SiH}(\text{R}^8)\text{--O--})_n\text{--}$ dargestellt werden (worin R^8 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, n einen solchen Polymerisationsgrad bezeichnet, daß die Viskosität der polymeren Siliciumverbindung im Bereich zwischen 1 und 100 Centistoke liegt. Spezifische bevorzugte Beispiele für die polymere Siliciumverbindung umfassen Methylhydropolysiloxan, Ethylhydropolysiloxan, Phenylhydropolysiloxan, Cyclohexylhydropolysiloxan, 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan und 1,3,5,7,9-Pentamethylcyclopentasiloxan;
- (d) ein Verfahren, bei dem eine Magnesiumverbindung in Titanetraalkoxid und/oder einem Elektronendonator aufgelöst wird, eine feste Komponente mit einem Halogenierungsmittel oder einer Titanhalogenidverbindung abgeschieden wird, und die feste Komponente dann entweder gleichzeitig oder schrittweise mit einer Siliciumverbindung, einer Titanverbindung und einer Sulfonatverbindung in Kontakt gebracht wird;
- (e) ein Verfahren, bei dem eine Organomagnesiumverbindung, z. B. ein Grignard-Reagenz mit einem Halogenierungsmittel, einem Reduktionsmittel oder dergleichen in Kontakt gebracht wird, das resultierende Produkt mit einem Elektronendonator, wenn notwendig, in Kontakt gebracht wird, und das dann resultierende Produkt entweder gleichzeitig oder schrittweise mit einer Siliciumverbindung, einer Titanverbindung und einer Sulfonatverbindung in Kontakt gebracht wird; und
- (f) ein Verfahren, bei dem eine Alkoxymagnesiumverbindung entweder gleichzeitig oder schrittweise mit einem Halogenierungsmittel und/oder einer Titanverbindung, einer Siliciumverbindung und einer Sulfonatverbindung in Gegenwart oder Abwesenheit eines Elektronendonors in Kontakt gebracht wird, oder indem diese separat miteinander in Kontakt gebracht werden.

40 Unter den oben angeführten Verfahren sind die Verfahren (a), (c), (d) und (f) bevorzugt. Die Komponente (A) kann mit einem inertem organischen Lösungsmittel, z. B. einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel (z. B. Hexan, Heptan, Toluol oder Cyclohexan) oder einem halogenierten Kohlenwasserstofflösungsmittel (z. B. n-Butylchlorid, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol) in einem Zwischenstufe oder einem abschließenden Schritt seiner Herstellung gewaschen werden.

45 Die Komponente (A) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann auch eine sein, die ein Vorpolymerisationsverfahren, das ein Polymerisieren einer Vinylgruppe enthaltenden Verbindung, z. B. ein Olefin, eine Dienverbindung oder Styrol, in Gegenwart der oben hergestellten Komponente (A) durchgemacht hat. Die Olefine, die für die Vorpolymerisation zu verwenden sind, haben 2 bis 20 Kohlenstoffatome und Beispiele dafür sind: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 3-Methylbuten-1,1-penten, 1-Hexen, 4-Methylpenten-1,1-Octen, 1-Decen, 1-Undecen und 1-Eicosen. Spezifische Beispiele für die Dienverbindungen können 1,3-Butadien, Isopren, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 2,4-Pentadien, 2,6-Octadien, cis-2,trans-4-Hexadien, trans-2,trans-4-Hexadien, 1,3-Heptadien, 1,4-Heptadien, 1,5-Heptadien, 1,6-Heptadien, 2,4-Heptadien, Dicyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien, Cyclopentadien, 1,3-Cycloheptadien, 4-Methyl-1,4-hexadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 1,9-Decadien, 1,13-Tetradecadien, p-Divinylbenzol, m-Divinylbenzol, o-Divinylbenzol und Di-cyclopentadien umfassen. Die Styrole können Styrol, α -Methylstyrol, Allylbenzol und Chlorstyrol umfassen.

50 Die Reaktionsbedingungen in dem oben genannten Vorpolymerisationsverfahren sind nicht in besonderer Weise eingeschränkt, solange die beabsichtigten Effekte der vorliegenden Erfindung erreicht werden; allerdings können die folgenden Bedingungen im allgemeinen angewendet werden. Die Menge der vorpolymerisierten, eine Vinylgruppe enthaltenden Verbindung kann im Bereich zwischen 0,01 bis 100 g, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 50 g, bevorzugter zwischen 0,5 und 10 g, pro 1 g der festen Katalysatorkomponente, liegen. Die Reaktions-temperatur kann bei der Vorpolymerisation im Bereich zwischen -150 bis 150°C, vorzugsweise zwischen 0 und 100°C, liegen. Die Reaktionstemperatur der Vorpolymerisation ist vorzugsweise niedriger als die der "Hauptpolymerisation" von Propylen. Im allgemeinen wird die Reaktion vorzugsweise unter Rühren ausgeführt. In diesem Fall kann ein inertes Lösungsmittel, z. B. n-Hexan oder n-Heptan, verwendet werden.

(2) Komponente aus einer Organoaluminiumverbindung

Die Organoaluminiumverbindung (Komponente (B)), die in der vorliegenden Erfindung verwendbar ist, kann eine sein, die durch die allgemeine Formel $R^9_{3-s}AlX_s$ oder $R^{10}_{3-t}Al(OR^{11})_t$, (in der R^9 und R^{10} jeweils eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff darstellen, R^{11} eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, X ein Halogen ist, und s und t $0 \leq s < 3, 0 < t < 3$ sind) dargestellt wird. Spezifische Beispiele umfassen (a) Trialkylaluminium, z. B. Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium und Tridecylaluminium; (b) Alkylaluminiumhalogenide, z. B. Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid und Ethylaluminiumdichlorid; (c) Alkylaluminiumhydride, z. B. Diethylaluminiumhydrid und Diisobutylaluminiumhydrid; und (d) Alkylaluminiumalkoxide, z. B. Diethylaluminiummethoxid und Diethylaluminiumphenoxid.

Diese Organoaluminiumverbindungen (a) bis (d) können in Kombination eingesetzt werden. Beispielsweise kann die Kombination aus Triethylaluminium und Diethylaluminiummethoxid, die Kombination aus Diethylaluminiummonochlorid und Diethylaluminiummethoxid, die Kombination aus Ethylaluminiumdichlorid und Ethylaluminiumdiethoxid, die Kombination aus Triethylaluminium, Diethylaluminiummethoxid und Diethylaluminiummonochlorid, usw. verwendet werden.

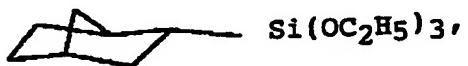
Zusätzlich können die organischen Aluminiumverbindungen (a) bis (d) mit Alumoxanen, z. B. Methylalumoxan, Ethylalumoxan und Isobutylalumoxan, kombiniert werden.

(3) Komponente aus Siliciumverbindung

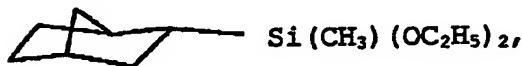
Die Siliciumverbindung (Komponente (C)), die in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, wird durch die allgemeine Formel $R^4-nSi(OR^5)_n$ (in der R^4 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq n \leq 4$) dargestellt. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in R^4 liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20; und die Anzahl der Kohlenstoffatome in R^5 liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise von 2 bis 10.

$(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_3H_7)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)CSi(O-i-C_3H_7)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)CSi(O-n-C_4H_9)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-i-C_4H_9)_3$,
 $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-t-C_4H_9)_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-i-C_6H_{13})_3$, $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_5H_{17})_3$,
 $(CH_3)_2(C_2H_5)CSi(O-n-C_{10}H_{21})_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(OC_2H_5)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_3H_7)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-i-C_3H_7)_3$,
 $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_4H_9)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-i-C_4H_9)_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-t-C_4H_9)_3$,
 $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_6H_{13})_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_8H_{17})_3$, $(CH_3)(C_2H_5)_2CSi(O-n-C_{10}H_{21})_3$,
 $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(OC_2H_5)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_3H_7)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-i-C_3H_7)_3$,
 $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_4H_9)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-i-C_4H_9)_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-t-C_4H_9)_3$,
 $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_6H_{13})_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_8H_{17})_3$, $H(CH_3)_2C(CH_3)_2CSi(O-n-C_{10}H_{21})_3$,
 $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_3H_7)$, $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_4H_9)$, $(CH_3)_3Si(CH_3)(OC_2H_5)(O-n-C_5H_{17})$

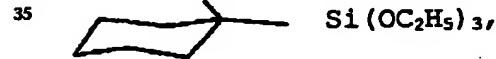
10



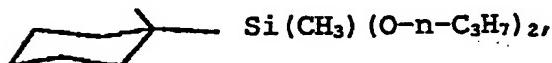
15



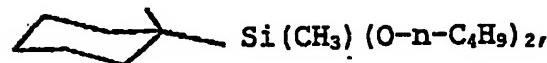
20



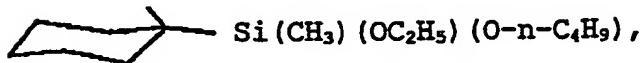
45



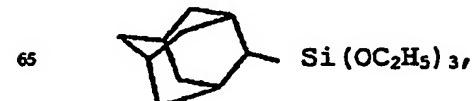
50



55



60



DE 197 27 065 A1

In der Polymerisation von Propylen gemäß der vorliegenden Erfindung sind die Mengen der Komponenten (A), (B) und (C), die verwendet werden sollen, nicht besonders beschränkt, solange die vorteilhaften Effekte der vorliegenden Erfindung erzielt werden. Allerdings können die folgenden Mengen im allgemeinen verwendet werden. Das Molverhältnis der Komponente (B) zu der Titanverbindung der Komponente (A) kann im Bereich zwischen 0,001 und 10 000, vorzugsweise zwischen 1 und 1000, liegen. Das Molverhältnis der Komponente (C) zu der Komponente (B) kann im Bereich zwischen 0,001 und 1000, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10, noch bevorzugter zwischen 0,05 und 2 liegen. 5

Polymerisation von Propylen

Die Polymerisation von Propylen zur Herstellung des Polypropylens mit niedriger Kristallinität gemäß der vorliegenden Erfindung kann unter Anwendung irgendwelcher Polymerisationstechniken durchgeführt werden, beispielsweise als Aufschämmungspolymerisation unter Verwendung eines Kohlenwasserstofflösungsmittels, als lösungsmittelfreie Flüssigphasenpolymerisation (Polymerisation in Masse), Lösungspolymerisation und Polymerisation in der Dampfphase. Im Fall einer Aufschämmungspolymerisation können aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, z. B. Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol und Toluol oder Gemische der genannten, als Lösungsmittel verwendet werden. Darüber hinaus kann die Polymerisation eine kontinuierliche Polymerisation, eine Chargen-Polymerisation, eine Mehrstufen-Polymerisation oder eine Polymerisation, die den Schritt einer Vorpolymerisation beinhaltet, sein. Die Polymerisationstemperatur kann im allgemeinen im Bereich zwischen 20 und 200°C, vorzugsweise zwischen 50 und 150°C, liegen. Der Polymerisationsdruck kann im Bereich zwischen Atmosphärendruck und etwa 300 kg/cm², vorzugsweise zwischen Atmosphärendruck und 100 kg/cm², sein. Wie bekannt ist, kann Wasserstoff bei der Polymerisation als Molekulargewichts-Modifikationsmittel eingesetzt werden. 10 15 20

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung näher, sollen sie aber nicht auf diese beschränken.

Die folgenden Verfahren und Apparaturen wurden zur Messung der physikalischen Eigenschaften der Polypropylene, die in den Beispielen erhalten wurden, eingesetzt. 25

MFR

Apparatur: Apparat zur Messung des Schmelzfluß-Index, hergestellt von Takara Co., Ltd.
Meßverfahren gemäß JIS-K6758

30

CXS

Meßverfahren: eine Probe (etwa 5 g) wurde genau abgemessen und vollständig in Xylool (300 ml) bei 140°C aufgelöst, dann wurde die Lösung auf 23°C abgekühlt und 12 Stunden stehengelassen. Danach wurde eine Filtration durchgeführt und die Feststoffmenge, die im Filtrat aufgelöst war, wurde isoliert. Das Gewichtsverhältnis des isolierten Feststoffs zur Probe wurde bestimmt. 35

Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC)

40

Apparatur: DSC-2, hergestellt von PERKIN-ELMER Co., Ltd.
Meßverfahren: eine Probe (etwa 5 mg) wurde in 3 Minuten bei 200°C geschmolzen, dann wurde die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 10 g/min auf 30°C verringert. Danach wurde die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 10 g/min auf 200°C erhöht. Auf diese Weise wurde eine Schmelzkurve erhalten; aus der Kurve wurde eine endotherme HauptspitzenTemperatur (T_{mp}) bestimmt. 45

Querfraktionierungs-Chromatograph (CFC)

Apparatur: Querfraktionierungs-Chromatograph D150A, hergestellt von Mitsubishi Chemical Co., Ltd.
Meßverfahren: eine Probe Polymerlösung (Lösungsmittel: o-Dichlorbenzol) wurde einer Temperaturerhöhungs-Elutionsfraktionierung (TREF) zugeführt, wobei die Temperatur der Lösung in 24 Stunden von 0°C auf 140°C erhöht wurde. Auf diese Weise wurde eine Elutionskurve erhalten und daraus das Gewichtsverhältnis der bei einer Temperatur von unter 80°C eluierten Polymerfraktion zu dem Gesamtpolymer bestimmt. 50 55

¹³C-NMR

Apparatur: GSX-270, hergestellt von JEOL LTD.
Meßverfahren: das Protonen-Entkopplungsverfahren wurde bei einer Meßtemperatur von 130°C unter Verwendung von o-Dichlorbenzol/schweres Benzol als Lösungsmittel durchgeführt, wobei das Gewichtsverhältnis der mmmm-Komponente zu dem Gesamtpolymer bestimmt wurde. 60

Beispiel 1

Herstellung von Komponente (A)

65

200 ml dehydratisiertes und deoxidiertes n-Heptan wurden in einen ausreichend mit Stickstoff gespülten Kolben gefüllt, dann wurden 0,4 Mol MgCl₂ und 0,8 Mol Ti(O-n-C₄H₉) zur Durchführung der Reaktion bei 95°C

für 2 Stunden gefüllt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Temperatur des Systems auf 40°C verringert. Danach wurden 48 ml Methylhydropolysiloxan (20 Centistoke) in den Kolben gegeben, um eine Reaktion über 3 Stunden durchzuführen. Die resultierende feste Komponente wurde mit n-Heptan gewaschen.

Als nächstes wurden 50 ml n-Heptan, das in der gleichen Weise wie oben gereinigt worden war, in einen in ausreichender Weise mit Stickstoff gespülten Kolben eingeführt, danach wurden 0,24 Mol, auf Mg-Atombasis, der obigen synthetisierten festen Komponente in den Kolben gegeben. Danach wurden 0,4 Mol SiCl₄ mit 25 ml n-Heptan vermischt; das Gemisch wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten bei 30°C in den Kolben eingeleitet, und das Gemisch wurde bei 70°C 3 Stunden lang reagieren gelassen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt mit n-Heptan gewaschen. Danach wurden 1,6 ml (CH₃)₃CSi(CH₃)₂(OC₂H₅)₂ als Siliciumverbindung in den Kolben gegeben, so daß das Reaktionsprodukt damit in Kontakt gebracht wurde. Nachdem der Kontakt hergestellt worden war, wurde das resultierende Produkt ausreichend mit n-Heptan gewaschen, wobei eine Komponente (A) erhalten wurde, die Magnesiumchlorid als Hauptkomponente enthielt. Der Titangehalt in der Komponente (A) war 2,3 Gew.-%.

15

Polymerisation von Polypropylen

500 ml ausreichend dehydratisiertes und deoxidiertes n-Heptan, 125 ml Triethylaluminium als Komponente (B), 20,8 mg (CH₃)₃CSi(CH₃)₂(OC₂H₅)₂ als Komponente (C) und 15 mg der oben hergestellten Komponente (A) wurden in einen Stainless-Steel-Autoklaven mit einem Innenvolumen von 1,5 Liter, der mit einem Rührer und einem Thermostaten ausgestattet war, gegeben. Danach wurden 60 ml Wasserstoff in den Autoklaven eingeleitet, und es wurden Temperatur und Druck des Systems zur Durchführung der Polymerisation von Propylen unter den folgenden Bedingungen erhöht: Polymerisationsdruck = 5 kg/cm² G, Polymerisationstemperatur = 75°C und Polymerisationszeit = 2 Stunden. Nach Beendigung der Polymerisation wurde die resultierende Polymer-Aufschämmung einer Filtration unterzogen, um das Polymer abzutrennen. Danach wurde das Polymer getrocknet. Als Resultat wurden 289,5 g Polymer erhalten. Aus dem Filtrat wurden 0,48 g Polymer erhalten. Das erhaltene Polymer hatte eine MFR von 4,5 g/10 min, eine Xylol-Löslichkeit (CKS) bei 23°C von 2,8 Gew.-%, eine Spitzentemperatur (T_{mp}) von 160,1°C auf einer Schmelzkurve, die durch DSC erhalten wurde, bei einer Temperatur von unter 80°C eine eluierte Menge von 0,52 Gew.-%, gemessen durch CFC, und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 96,0%, gemessen durch NMR.

30

Beispiel 2

Herstellung von Komponente (A)

100 ml dehydratisiertes und deoxidiertes Toluol wurden in einen in ausreichender Weise mit Stickstoff gespülten Kolben gegeben, dann wurden 20 g Mg(OEt)₂ unter Herstellung einer Suspension in den Kolben eingeführt. Danach wurden 60 ml TiCl₄ in den Kolben gegeben und die Temperatur des Systems von Raumtemperatur auf 90°C erhöht. Danach wurden 3,3 ml Cellosolvacetat in den Kolben eingeleitet und die Temperatur auf 100°C erhöht, um dann eine 3-stündige Reaktion durchzuführen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt ausreichend mit Toluol gewaschen. Danach wurden 100 ml TiCl₄ und 100 ml Toluol in den Kolben eingeleitet, um eine 3-stündige Reaktion bei 110°C durchzuführen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt ausreichend mit n-Heptan gewaschen.

Als nächstes wurden 50 ml n-Heptan, das in der gleichen Weise wie oben gereinigt worden war, in einen in ausreichender Weise mit Stickstoff gespülten Kolben gegeben; dann wurden 5 g der oben genannten synthetisierten festen Komponente, 0,5 ml Divinyldimethyldisilan, 1,1 ml (i-C₃H₇)₂Si(OC₂H₅)₂ und 3,6 g Al(n-C₆H₁₃)₃ in den Kolben gegeben, wo sie bei 50°C 2 Stunden lang miteinander in Kontakt gebracht wurden. Danach wurde das resultierende Produkt in ausreichender Weise mit n-Heptan unter Herstellung einer Komponente (A) gewaschen. Der Titangehalt der Komponente (A) war 2,9 Gew.-%.

50

Polymerisation von Propylen

Die Polymerisation von Propylen wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 durchgeführt, außer daß die Polymerisationstemperatur in 85°C geändert wurde, und daß 27,0 ml (CH₃)₃CSi(CH₃)₂(O-n-C₄H₉)₂ als Komponente (C) verwendet wurden. Das Resultat war, daß 301,7 g Polymer erhalten wurden. Aus dem Filtrat wurden 0,66 g Polymer erhalten. Das Polymer hatte eine MFR von 6,2 g/10 min, eine Xylol-Löslichkeit (CKS) bei 23°C von 3,7 Gew.-%, eine Spitzentemperatur (T_{mp}) von 157°C auf einer Schmelzkurve, die durch DSC erhalten worden war, eine bei einer Temperatur von unter 80°C eluierte Menge von 0,67 Gew.-%, gemessen durch CFC, und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 96,0%, gemessen durch NMR.

60

Beispiele 3 bis 5

Unter Verwendung der festen Katalysatorkomponente (Komponente (A)) von Beispiel 1 wurde dieselbe Polymerisation wie in Beispiel 1 durchgeführt, außer daß Siliciumverbindungen, wie sie in Tabelle 1 dargestellt sind, als die Komponente (C) verwendet wurden. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

65

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine feste Katalysatorkomponente in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, außer daß

$(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$ als Komponente (A2) nicht eingesetzt wurde, hergestellt. Die Polymerisation wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Das Resultat war, daß 168,6 g Polymer erhalten wurden. Aus dem Filtrat wurden 1,10 g Polymer erhalten. Das erhaltene Polymer hatte eine MFR von 7,8 g/10 min, eine Xylol-Löslichkeit (CXS) bei 23°C von 6,7 Gew.-%, bei einer Schmelzkurve, die durch DSC erhalten wurde, eine Spitzentemperatur (Tmp) von 152,5°C, bei einer Temperatur von unter 180°C eine eluierte Menge von 3,5 Gew.-%, gemessen durch CFC, und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 92,0%, gemessen durch NMR.

Vergleichsbeispiel 2

Unter Verwendung der festen Katalysatorkomponente (Komponente (A)) von Beispiel 1 wurde dieselbe Polymerisation wie in Beispiel durchgeführt, außer daß die Komponente (C) $(CH_3)_3CSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$ nicht verwendet wurde. Das Ergebnis war, daß 234,6 g Polymer erhalten wurden. Aus dem Filtrat wurden 1,20 g Polymer erhalten. Das erhaltene Polymer hatte eine MFR von 6,6 g/10 min, eine Xylol-Löslichkeit (CXS) bei 23°C von 5,5 Gew.-%, bei einer Schmelzkurve, die durch DSC erhalten wurde, eine Spitzentemperatur (Tmp) von 154,8°C, bei einer Temperatur von unter 180°C eine eluierte Menge von 3,50 Gew.-%, gemessen durch CFC, und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 93,0%, gemessen durch NMR.

Vergleichsbeispiel 3

150 ml dehydratisiertes und deoxidiertes n-Heptan wurden in einen ausreichend mit Stickstoff gespülten Kolben gegeben, danach wurden 60 ml $TiCl_4$ in den Kolben geleitet. Andererseits wurden 120 ml n-Heptan und 9,5 g Diethylaluminiumchlorid in einen Tropftrichter gefüllt. Der Kolben wurde auf -10°C gekühlt; und Diethylaluminiumchlorid wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 3 Stunden aus dem Tropftrichter zu dem Inhalt des Kolbens gegeben. Die Reaktion wurde für eine weitere Stunde bei -10°C ablaufengelassen. Die Temperatur des Systems wurde dann über 1 Stunde auf 65°C erhöht und die Reaktion für eine weitere Stunde ablaufengelassen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt in ausreichender Weise mit n-Heptan gewaschen, wobei eine feste Titantrichlorid-Zusammensetzung erhalten wurde.

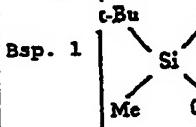
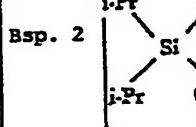
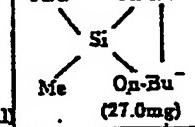
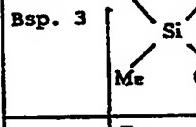
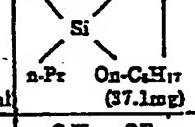
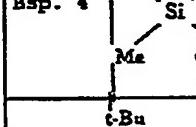
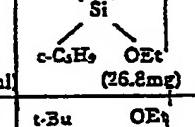
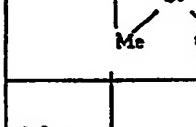
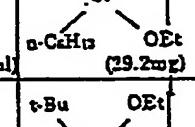
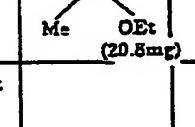
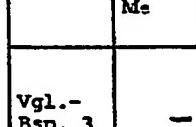
Als nächstes wurde eine gemischte Lösung aus 250 ml n-Heptan und 100 ml Düsoamylether zu der oben erhaltenen Titantrichlorid-Zusammensetzung gegeben, um eine 1-stündige Reaktion bei 35°C durchzuführen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt in ausreichender Weise mit n-Heptan gewaschen. Danach wurde eine gemischte Lösung aus 250 ml n-Heptan und 120 ml $TiCl_4$ für 2 Stunden bei 65°C mit dem obigen Reaktionsprodukt in Kontakt gebracht. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsprodukt in ausreichender Weise mit n-Heptan unter Erhalt einer festen Katalysatorkomponente gewaschen.

Polymerisation von Propylen

500 ml ausreichend dehydratisiertes und deoxidiertes n-Heptan, 500 mg Diethylaluminiumchlorid und 50 mg der oben hergestellten festen Katalysatorkomponente wurden in einen Stainless-Steel-Autoklaven mit einem Innenvolumen von 1,5 Liter, der mit einem Rührer und einem Thermostaten ausgestattet war, gegeben. Dann wurden 350 ml Wasserstoff in den Autoklaven geleitet und die Temperatur und der Druck des Systems wurden zur Durchführung der Polymerisation von Propylen unter den folgenden Bedingungen erhöht: Polymerisationsdruck = 5 kg/cm² G, Polymerisationstemperatur = 65°C und Polymerisationszeit = 2 Stunden. Nachdem die Polymerisation beendet war, wurde die resultierende Polymer-Aufschämmung zur Abtrennung des Polymeren einer Filtration unterzogen; danach wurde das Polymer getrocknet. Das Ergebnis war, daß 79,7 g Polymer erhalten wurden. Aus dem Filtrat wurden 2,8 g Polymer erhalten. Das erhaltene Polymer hatte eine MFR von 8,1 g/10 min, eine Xylol-Löslichkeit (CXS) bei 23°C von 3,4 Gew.-%, bei einer durch DSC erhaltenen Schmelzkurve eine Spitzentemperatur (Tmp) von 159,8°C, eine bei einer Temperatur von unter 80°C eluierte Menge von 5,1 Gew.-%, gemessen durch CFC und eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 91,5%, gemessen durch NMR.

Die Resultate der obigen Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

5	Bei-spiel Nr.	Komponente (A1) (Menge)	Komponente (C) (Menge)	Polymer-ausbeute g	MFR g/10 min	CXS Gew.-%	Tmp °C	Eluierte Menge (CFC, unter 80°C) Gew.-%	mmmm	
									g/10 min	Gew.-%
10	Bsp. 1			289,5	4,5	2,8	160,1	0,62	96,0	
15	Bsp. 2			301,7	6,2	3,7	157,3	0,67	96,0	
20	Bsp. 3			283,4	4,1	3,2	157,6	0,64	95,0	
25	Bsp. 4			255,7	4,3	3,0	158,6	0,61	95,0	
30	Bsp. 5			243,8	5,8	3,2	158,0	0,71	95,0	
35	Vgl.-Bsp. 1	—		168,6	7,8	6,7	152,5	3,5	92,0	
40	Vgl.-Bsp. 2			234,6	6,6	5,5	154,8	3,5	93,0	
45	Vgl.-Bsp. 3	—		79,7	8,1	3,4	159,8	5,1	91,5	

Patentansprüche

- 60 1. Polypropylenharz, das die folgenden physikalischen Eigenschaften hat:
(1) eine Fließfähigkeit (MFR) von 0,1 bis 1000 g/10 min, gemessen bei 230°C, unter einer Belastung von 2,16 kg;
(2) bei 23°C eine Xylol-Löslichkeit (CXS) von 0,5 bis 5,0 Gew.-%;
65 (3) eine endotherme Hauptspitzentemperatur (Tmp) von 153—163°C, wie sie an einer Schmelzkurve bestimmt wird, welche mit einem Differential-Scanning Kalorimeter (DSC) gemessen wurde;
(4) bei einer Temperatur von unter 80°C eine eluierte Menge von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, gemessen mit einem Querfraktionierungs-Chromatograph (CFC); und

(5) eine isotaktische Pentad-Fraktion (mmmm) von 92,0 bis 98,0 Gew.-%, gemessen durch ^{13}C -NMR.
 2. Verfahren zur Herstellung eines Polypropylenharzes nach Anspruch 1, das den Schritt eines Polymerisierens von Propylen in Gegenwart eines Katalysators umfaßt, welcher die Kombination der folgenden Komponenten (A), (B) und (C) enthält:

Komponente (A): eine feste Katalysatorkomponente, die durch Inkontaktbringen einer Komponente (A1), welche eine feste Komponente ist, die Titan, Magnesium und ein Halogen als essentielle Komponenten enthält, mit einer Komponente (A2), welche eine Komponente aus einer Siliciumverbindung ist, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^1\text{R}^2_{3-m}\text{Si}(\text{OR}^3)_m$ (in der R^1 eine verzweigtkettige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist oder eine cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^2 eine Kohlenwasserstoffgruppe, die dieselbe wie R^1 oder von dieser verschieden ist, oder eine ein Heteroatom enthaltende Kohlenwasserstoffgruppe ist; R^3 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq m \leq 3$) dargestellt wird;

5

Komponente (B): eine Komponente aus einer Organoaluminiumverbindung;

Komponente (C): eine Komponente aus einer Siliciumverbindung, die durch die allgemeine Formel $\text{R}^4_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^5)_n$ (in der R^4 eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ist, und $1 \leq n \leq 4$) dargestellt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65